

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO

801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

ANNALES
DE CHIMIE

QD

1

A716

ser. 12.

v. 6

1951

PER

8

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 6

— 1954 —

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRITES EN SOLUTION AQUEUSE

Par PAUL HAGENMULLER

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

1^o BUT DU TRAVAIL. — L'étude des travaux antérieurs et l'expérience nous ayant amené à constater la présence d'anomalies dans les propriétés physiques de certaines solutions aqueuses de nitrites, il nous a paru intéressant d'effectuer une étude systématique du comportement de l'ion NO_2^- .

Ray relève une discordance entre la somme des conductivités moléculaires du nitrite mercurique et de nitrites alcalins ou alcalino-terreux et la conductivité moléculaire de sels doubles correspondants : $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2\text{NO}_2\text{K}$; $2(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $3\text{NO}_2\text{K}$; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2(\text{NO}_2)\text{Na}$; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Ca}$; $3(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ (1) et conclut à la présence d'ions $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$, mais en faible quantité.

Une étude cryoscopique des solutions de ces sels doubles (2) confirme ces résultats, dans la mesure où la méthode de Raoult permet d'être affirmatif.

Sherill (3) attribue à l'ion $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ une stabilité cinq cents fois plus grande que celle de l'ion $[\text{HgCl}_4]^-$ à la suite de mesures de forces électromotrices.

D'autre part, des mesures conductimétriques effectuées sur des solutions du sel double $2(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Hg ont amené Ray à attribuer la formule $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_5]\text{Hg}_2$ à ce sel en solution (4). Des données cryoscopiques ultérieures de Ray et Mukherjée (2) mettent d'ailleurs ce résultat en doute sans que le problème en soit pour autant résolu.

D'après nos observations, les solutions de nitrite de plomb présentent une coloration jaune foncé avec un coefficient d'absorption lumineuse qui n'est pas proportionnel à la concentration. L'apparition

Ann. de Chim., 12^e série, t. 6 (Janvier-Février 1951).

Publication périodique bimestrielle éditée avec le concours

du Centre National de la Recherche Scientifique.

d'un ion nouveau dû à la formation partielle d'un autocomplexe est à envisager.

On signale d'ailleurs de nombreux sels doubles cristallisés formés à partir du nitrite de plomb : $2(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $3\text{NO}_2\text{K}$ avec 0 ou $1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Fischer (5); Hampe (6); Chilesotti (7); $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $2\text{NO}_2\text{K}$, H_2O (Lang (8)); $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, NO_2Cs , H_2O (Jamieson (9)).

En solution aqueuse le nitrite de cuivre II présente, quelle que soit sa concentration, une coloration verte. Les valeurs de la conductibilité, déterminées par Ray et Dhar (10), correspondent approximativement à la formation de deux ions. Ce sel n'a jamais été isolé, mais Kurtenacker (11) signale un composé $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]\text{K}_2$ qui se dissoudrait dans l'eau sans dissociation. Fock (12) cite un composé similaire du rubidium. On signale encore comme combinaisons de ce type $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})_2]\text{CuBa}$ (11) et $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$, très soluble dans l'eau et dû à Ephraïm (13). Przybilla a préparé plusieurs nitrites doubles à base de cuivre. Tout récemment, complétant le travail de Kossiakov et Sickmann (14), Gallais et Vives (15) ont étudié la variation de densité optique de mélanges de sulfate de cuivre et de nitrite de sodium et conclu à la présence de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})^m]^+$ dans le mélange SO_4Cu , $2\text{NO}_2\text{Na}$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})^n]$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})^p]^-$ en présence d'excès de NO_2^- . L'électrophorèse (15) de différents mélanges tend à confirmer ces résultats dans la mesure où les ions SO_4^- n'exercent pas d'influence sur les phénomènes observés.

On signale également des nitrites doubles ou même triples de zinc, de nickel, de cobalt divalent, de platine divalent et tétravalent, de chrome, à l'état cristallin.

Le cobaltihexanitrite de sodium tient une place de choix dans la chimie analytique pour le dosage de l'ion potassium.

En somme, il n'existe sur le comportement de l'ion NO_2^- en solution aqueuse que des travaux très fragmentaires et souvent contradictoires. On peut prévoir cependant, vu le nombre des combinaisons à l'état solide et la faible électroaffinité de l'ion NO_2^- propice à sa dissimulation, la formation en solution de sels complexes analogues à ceux que donnent, par exemple, les solutions de cyanures lourds.

2° MÉTHODE DE TRAVAIL. — Pour l'étude des solutions de nitrites, nous avons eu recours essentiellement à la méthode dite « des variations continues » créée par Urbain (16), (17) et à laquelle P. Job (18) a donné une empreinte décisive. Des solutions de deux corps A et B susceptibles de se combiner sont mélangées en proportions variables. Dans chaque cas on mesure une propriété physique. Celle-ci doit être indépendante de la concentration de A et B dans les solutions-mères ou en être une fonction additive. On trace alors la courbe représentant les écarts entre la valeur obtenue de la propriété et celle

qui résulterait de la règle des mélanges. P. Job démontre que la composition x de l'optimum de cette courbe n'est autre que celle de la combinaison elle-même, si les solutions-mères de A et B sont équimoléculaires. En appliquant la loi d'action des masses aux maxima obtenus avec des mélanges de solutions non équimoléculaires, on peut déterminer la constante de dissociation du composé formé. Nous avons d'ailleurs fait appel à d'autres méthodes de détermination, reposant soit sur l'étude de la forme des courbes obtenues, soit sur la comparaison de deux d'entre elles.

En principe la méthode des « variations continues » n'est valable que sous deux conditions (18) :

- 1° A et B ont une formule fixe indépendante de la concentration ;
- 2° Il ne se forme qu'une seule combinaison en solution.

Nous nous sommes assuré que ces conditions étaient remplies en opérant dans des domaines de concentration aussi vastes que possible ; la composition x attribuée au composé formé doit rester constante.

Par des mesures de densité nous avons vérifié que les volumes spécifiques des solutions utilisées obéissent pratiquement à la règle des mélanges, précaution particulièrement requise pour l'obtention d'une grande précision.

E. Darmois a très heureusement insisté sur le caractère arbitraire des concentrations molaires en volumes et recommande l'utilisation des activités (19). Le premier inconvénient, inhérent à la méthode, ne pouvait être évité. Par ailleurs il était impossible de mesurer l'activité individuelle d'ions complexes non isolés en solution, ni même de la déterminer par le calcul à partir de la force ionique, le rayon ionique nous étant inconnu. Mais en opérant dans des solutions salines concentrées — à force ionique constante par conséquent — nous avons systématiquement retrouvé des résultats confirmant l'interprétation des mesures effectuées dans l'eau pure.

La condition d'additivité que doit remplir la propriété physique utilisée en limite singulièrement le choix.

Nous avons songé primitivement au coefficient d'absorption lumineuse $k = \log \frac{I}{I_0}$ qui est rigoureusement additif (loi de Beer-Lambert) et que de nombreux auteurs ont utilisé avec succès, tels P. Job (18), (20), (21), A. Chrétien (22) et R. H. Muller (23). Nous avons réalisé à cet effet le montage dont nous donnons ci-joint le schéma (fig. 1) et qui utilisait une cellule photoélectrique d'arrêt au césium ; ce montage était susceptible de donner des erreurs expérimentales inférieures à 10/100. Mais la présence très probable de bandes d'absorption identiques dans les spectres des mélanges à base de $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ ou $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$ et ceux des solutions primitives de ces sels al lait à l'encontre de la condition d'additivité requise. Dans d'autres

$2\text{NO}_2\text{Me}^I$ et $2(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $3(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$. Le domaine de molarité utilisé était compris entre M et M/5. L'acétate de plomb nous a donné des résultats analogues à ceux du nitrate.

Les difficultés rencontrées dans l'emploi de la constante d'absorption lumineuse nous ont décidé à recourir à des mesures d'indice de réfraction. Cette propriété a été utilisée en particulier pour l'étude de la neutralisation des acides chlorhydrique ou sulfurique par Chéneveau (24), de l'acide nitrique par Féry (25), des acides iodique, dithionique ou chromique par Cornec (26). Les auteurs roumains Spacu et Popper (27) et allemands Asmus et Reich (28) ont fait appel à l'indice de réfraction pour étudier les complexes chlorés du cuivre par la méthode des « variations continues ». Nous nous proposons d'utiliser l'indice de réfraction de Lorenz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$. Les écarts à la règle des mélanges portant au plus sur 2 ou 3 unités de la 4^e décimale de cette quantité, nous avons dû renoncer là encore à tirer des conclusions faute d'une sensibilité suffisante du procédé.

La méthode à laquelle nous nous sommes finalement arrêté est la cryométrie (29), (30). Les écarts cryométriques se mesurent avec une très grande précision en solution concentrée, mais il est indispensable de travailler à plusieurs concentrations et de comparer les résultats obtenus, car l'additivité est moins rigoureuse dans ce domaine que pour les solutions diluées.

Les mesures ont été effectuées avec un thermomètre Beckmann permettant d'apprécier le 1/200°. La solution étudiée se trouvait dans une éprouvette de verre placée dans une enceinte d'air d'une faible épaisseur, contenue elle-même dans un Dewar argenté. Celui-ci était rempli jusqu'à 1 cm. au-dessous du niveau de la solution d'alcool refroidie périodiquement par l'addition d'air liquide, de façon à avoir constamment une température inférieure d'une dizaine de degrés à celle de la solution de mesure. L'agitation qui doit être régulière était assurée par un système bielle-manivelle qu'actionnait un petit moteur électrique.

Nous avons adopté la méthode de mesure de Moulin (31). Par suite de la différence de température élevée entre la solution et le bain réfrigérant, la température décroît hyperboliquement après établissement de l'équilibre thermique. Moulin démontre que la température de congélation commençante est à l'intersection de la tangente à l'hyperbole et de la droite de température descendante. Dans les cas où une précision toute particulière était requise, nous avons utilisé un Dewar non argenté et procédé par réchauffement lent. La courbe température-temps présente un palier prolongé qui est pris pour valeur de référence (32).

Etant donné le caractère relatif de nos mesures et le domaine de température limité dans lequel nous opérons, nous n'avons pas jugé utile de faire des corrections thermométriques.

Nous avons complété ce travail par des mesures d'abaissement du point d'eutexie de sels ayant un ion commun avec le sel complexe décelé. Cette méthode fait suite à l'utilisation par Löwenherz (33), Livingston (34), (35), Eugène Darmois et son école (36), (37), (38), (39) des mesures d'abaissement des points de transition et des points indifférents d'hydrates salins; elle a été mise au point par Cornec et Muller (32) et employée depuis avec succès (40), (41), (41 bis). Pour cette mesure les coefficients d'activité ionique varient peu en fonction de la concentration de l'électrolyte ajouté. L'extrapolation de la courbe $\frac{\theta}{m} = f(\sqrt{m})$, où θ est l'abaissement du point cryohydratique et m la molarité de l'ensemble ionique étudié, donne la masse moléculaire selon la formule de Debye et Hückel :

$$1 - \varphi = A\sqrt{m}$$

où φ est le rapport de l'abaissement cryoscopique molaire à celui qui correspond à $m=0$ et A une constante indépendante de la concentration. Les ions communs avec ceux du corps de fond n'exercent pas d'influence sur le point de congélation, pourvu que la solution saline en équilibre avec le mélange glace + sel soit totalement dissociée ou presque. Seuls les ions distincts de ceux du corps de fond interviennent alors.

Il nous a paru intéressant de recouper nos résultats par des mesures de conductibilité spécifique. Cette constante physique, ne présentant de caractère additif sous aucune forme, n'a pu être utilisée dans le cadre de la méthode « des variations continues ». Mais elle nous a permis de déterminer la constante de dissociation d'un complexe en solution, dont la formule a préalablement été établie cryoscopiquement. Les mesures ont été effectuées avec l'appareil à pont (42) en usage dans notre laboratoire.

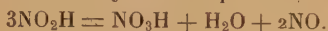
3° PRÉPARATION DES SOLUTIONS DE NITRITES. — Nos mesures ont porté sur des mélanges de solutions de nitrites de métaux susceptibles de se complexer et de nitrites de métaux inaptes à se dissimuler.

Ces solutions ont été préparées par voie aqueuse, par double décomposition à partir du nitrite de baryum et du sulfate du métal choisi, ou à partir du nitrite d'argent et du chlorure de ce métal. Les sels sont pris en quantité stœchiométrique. Le nitrite de baryum est le produit commercial soigneusement purifié par recristallisation dans l'eau et clairçage. Le nitrite d'argent est préparé par double décomposition à partir du nitrite de potassium et du nitrite d'argent en léger excès pour éviter la formation de sel double.

Les solutions devraient être exemptes de toute impureté, propriété qui a été vérifiée en particulier par des dosages concomitants de l'ion NO_2^- (procédé Lunge par manganimétrie à 40°) et du cation par les procédés appropriés.

Il fallait également pouvoir les obtenir aussi concentrées que pos-

sible. Or, l'acide nitreux étant un acide moyen ($pK=3,4$), les solutions contenant un cation acide ont une tendance à l'hydrolyse qui est d'autant plus marquée qu'elles sont plus concentrées; ce phénomène est alors hâté par l'autoxydation-réduction spontanée de l'acide nitreux avec dégagement d'oxyde azotique :



Cette hydrolyse permet d'ailleurs une préparation remarquablement commode de l'oxyde azotique pur (43).

Elle a rendu impossible l'obtention de solutions de nitrites de métaux de valence supérieure ou égale à 3 à une concentration suffisante pour permettre des mesures fructueuses. Nous avons particulièrement regretté cette lacune pour le cobalt trivalent, l'existence de l'ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, dont la chimie analytique tire grand parti, ne faisant aucun doute.

Nous avons renoncé aussi à préparer des solutions de nitrite d'ammonium en raison de la rapidité de décomposition de ce corps en azote et en eau.

Pour l'obtention des solutions des nitrites divalents les plus lourds, nous avons été amené à prendre certaines précautions.

La préparation est effectuée à 0° avec une très faible agitation mécanique. Quand une concentration semblait nécessaire, elle était effectuée par congélations successives. Il était indispensable d'effectuer les mesures sur des solutions absolument fraîches; celles-ci s'altéraient très rapidement, souvent bien avant qu'un début de précipitation ait rendu l'hydrolyse évidente. Les solutions de nitrites de plomb et de cuivre en particulier ne se conservaient que quelques heures aux concentrations les plus élevées.

Dans ces conditions nous n'avons pu dépasser une molarité de $M/2$ pour le nitrite mercurique et le nitrite de zinc, de $M/3$ pour les nitrites de cuivre divalent, de plomb, de cadmium, de cobalt, de nickel, de manganèse et même de $M/4$ pour le nitrite de thallium.

Les solutions de nitrite mercurique se décomposent en donnant essentiellement du nitrate mercurique qui reste en solution et des vapeurs nitreuses; accessoirement il se forme de l'oxyde mercurique.

Les solutions de nitrite de plomb déposent un oxyde basique, auquel l'analyse attribue une formule voisine de $(\text{NO}_2)_2\text{Pb} \cdot \text{PbO}$ et, malgré l'acidité de la solution, du carbonate de plomb dû à l'action du gaz carbonique de l'air.

Le nitrite de cuivre divalent s'hydrolyse avec formation de $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, CuO , déjà signalé par Hampe (6). Le nitrite de zinc donne une précipitation de $(\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, ZnO , le nitrite de cadmium de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, CdO . Les nitrites de thallium et de manganèse donnent respectivement naissance à TlOH et MnO_2 hydraté.

Signalons que nous nous sommes abstenu d'utiliser des solutions de nitrite ferreux, qui donnent rapidement à l'air une précipitation d'hydroxyde ferrique.

Les solutions de nitrites de glucinium et de mercure monovalent se sont avérées absolument instables.

Le nitrite d'argent qui est très peu soluble ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol.-g./l.) ne pouvait rentrer dans le cadre d'une étude en solution.

CHAPITRE II

LES NITRITES COMPLEXES

A BASE DE MERCURE, CADMIUM, PLOMB ET CUIVRE

1° COMPLEXES AU MERCURE. — Pour le mercure nous n'avons pu effectuer de mesures que sur des mélanges de nitrite mercurique et de nitrites de métaux divalents; grâce à un pH relativement acide ($pH = 5$) le léger louche qui apparaît aux faibles concentrations en nitrite mercurique ne diminue pas la précision des résultats obtenus.

Les mesures portent sur des mixtes contenant un nitrite alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium), le nitrite de zinc; cadmium, nickel, cobalt, manganèse divalent, plomb ou magnésium. Leur domaine s'étend de $M/2$ à $M/6$.

Dans tous les cas la courbe des écarts cryométriques présente un maximum très net pour le mixte de rapport $1(NO_2)_2Hg, 1(NO_2)_2Me$. Ce maximum est à peine décalé de 1 à 2,5 o/o vers le nitrite mercurique dans certains cas. Ce léger déplacement semble dû à une polymérisation partielle du nitrite mercurique. Une étude ultérieure nous permettra d'ailleurs de constater la faible importance de cette polymérisation.

Nous concluons à la formation en solution aqueuse de l'ion complexe $[Hg(NO_2)_4]^-$, à l'état plus ou moins dissocié.

Voici quelques exemples :



o/o de $(NO_2)_2Hg$	Abaissements cryoscopiques	Écarts
100	— 1°195	
90	— 1°14	0°155
80	— 1°07	0°31
70	— 1°035	0°435
60	— 1°025	0°54
50	— 1°075	0°58
40	— 1°21	0°535
30	— 1°40	0°43
20	— 1°63	0°295
10	— 1°87	0°145
0	— 2°10	

$(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Zn}$ M/3 (Fig. 2).

o/o de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$	Abaissements cryoscopiques	Ecart
100	— 0°76	
90	— 0°73	0°085
80	— 0°73	0°16
70	— 0°75	0°205
60	— 0°78	0°24
50	— 0°82	0°26
40	— 0°915	0°235
30	— 1°02	0°20
20	— 1°14	0°15
10	— 1°26	0°08
0	— 1°395	

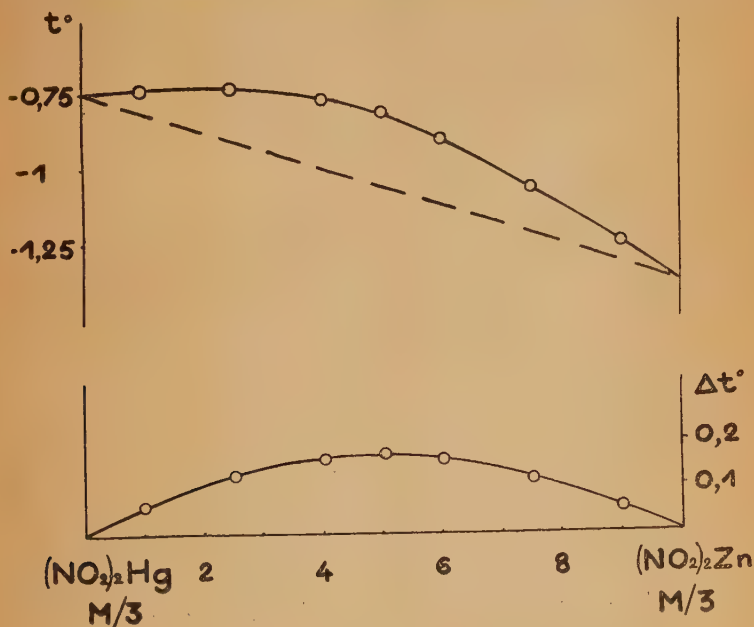


Fig. 2.

Les mixtes de solutions de nitrite mercurique et de nitrites de métaux alcalins ou de thallium monovalent donnent un louche colloïdal blanc de sel basique; des dosages manganométriques de NO_2^- et électrolytiques de Hg^{++} permettent d'attribuer à ce louche la formule $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, HgO , $n\text{H}_2\text{O}$. Il est suffisamment épais pour fausser les mesures cryométriques et rendre ainsi très aléatoire une interpré-

tation des courbes d'écarts. Dans la mesure pourtant où une conclusion peut être tirée, il semble que les maxima correspondent à un rapport voisin de $1(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $2\text{NO}_2\text{Me}$ des constituants. L'existence d'ions $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ s'en trouverait confirmée.

En dehors des louches de sel basique signalés ci-dessus, il se forme dans les mélanges de solutions de nitrite mercurique et de nitrites de cæsium, rubidium ou thallium (pour une molarité supérieure à M/3) de petites quantités de sels doubles finement granulés, de couleur « terre de Sienne ». Une analyse systématique de ces produits a permis de leur attribuer respectivement les formules :

$(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Cs , H_2O ; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Rb , H_2O ; $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, NO_2Tl , H_2O . Ces sels doubles, qui ne paraissent pas avoir été signalés dans des travaux antérieurs, ont une solubilité dans l'eau croissante du premier au troisième, mais ils sont insolubles dans l'alcool et l'éther. Ils précipitent d'autant plus abondamment que les solutions-mères sont mélangées dans un rapport plus voisin du rapport stœchiométrique. Leur formule, différente de celle des combinaisons obtenues en solution, ne saurait surprendre, les complexes présentant très souvent une disparité entre formules à l'état solide et en solution.

Dans un but de vérification, nous avons étudié le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ dans une solution de nitrate de baryum de molarité M/10 et une solution de chlorure de baryum M/2, de façon à diminuer l'influence des facteurs d'activités. Les résultats de ces essais sont identiques aux précédents. Les écarts sont même plus accentués encore, la présence d'ions Ba^{++} supplémentaires entravant notablement la dissociation du complexe $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$ en ses constituants simples.

2° COMPLEXES AU CADMIUM. — Nous avons étudié des mélanges de solutions équimoléculaires de nitrite de cadmium et de divers nitrites divalents : outre les trois alcalinoterreux, ceux de magnésium, zinc, cobalt, nickel, manganèse, plomb et cuivre. Les mesures cryométriques donnent des écarts très nets à la règle des mélanges ; ces écarts sont cependant plus faibles que dans le cas du mercure.

Les maxima d'écarts obtenus sont fixes pour les molarités utilisées M/3, M/4, M/6 et donnent une formule sensiblement voisine de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$; l'anion complexe est du type $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$.

Les mesures cryométriques utilisant des mélanges à base de nitrite de potassium, de sodium ou de lithium donnent un maximum d'écart pour une fraction de 0,53 à 0,55 de nitrite alcalin dans le mélange (fig. 3). Nous avons conclu à la présence d'ions $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$, accompagnés d'une faible quantité d'ions $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$.

Aux molarités de M/4 et M/6, les mélanges de nitrite de cadmium et de nitrite de thallium amènent une abondante précipitation de TlOH .

Il se forme de même un précipité de $(\text{NO}_2)_2\text{Cd}$, CdO quand on met en présence des solutions M/3 ou M/4 de nitrite de cadmium et de nitrite de cæsium ou de rubidium; la cæsine et le rubidine comptant parmi les bases les plus fortes, on peut sans doute mettre en cause le pH trop alcalin des solutions de nitrite de cæsium et de rubidium ($\text{pH}=8$).

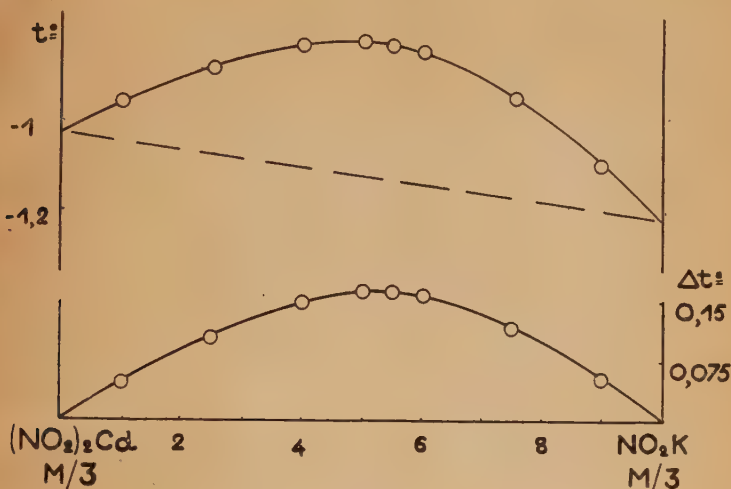


Fig. 3.

3° COMPLEXES AU PLOMB ET AU CUIVRE (1). — Pour les mélanges à base de nitrite de plomb et de nitrite de cuivre, les écarts sont moins prononcés que dans les cas précédents. Les combinaisons formées semblent plus dissociées.

Dans les mélanges équimoléculaires de nitrite de plomb et de nitrite alcalin (potassium, sodium, lithium, cæsium, rubidium), les courbes d'écarts cryométriques présentent un maximum pour le rapport $1(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $1\text{NO}_2\text{Me}^I$, correspondant à un ion $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$ (fig. 4).

Avec les nitrites des métaux divalents préparés, le nitrite de plomb donne un complexe de formule $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$. Le plomb se dissimule en partie dans un ion $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{=}$.

Les solutions équimoléculaires de nitrite de cuivre et de nitrites monovalents ou divalents cités ci-dessus présentent un maximum d'écart pour les formules $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, NO_2Me^I et $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Me}^{II}$.

(1) A. CHRÉTIEN et P. HAGENMULLER. Sur les nitrites complexes de plomb ou de cuivre, *C. R.* 1959, 230, 2296.

(fig. 5). On met ainsi en évidence les ions complexes $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$ et $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{=}$.

Pour les mélanges de nitrite de cuivre et de nitrites divalents, le maximum est d'ailleurs en général légèrement décalé vers les solutions plus riches en $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$. On peut supposer qu'il se forme à côté de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{=}$ quelques ions moins riches en NO_2^- .

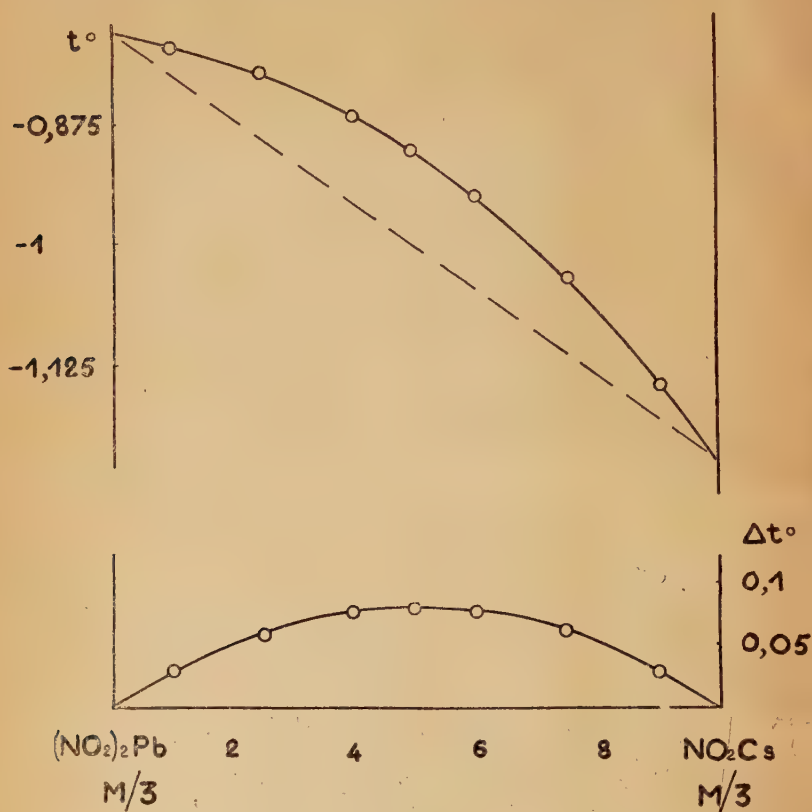


Fig. 4.

Il nous a paru intéressant de chercher les raisons pour lesquelles nos résultats sont en contradiction avec la formation de la combinaison non électrolytique signalée par ailleurs (15) : $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$.

L'existence de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$ reposait sur une étude des mélanges $\text{SO}_4\text{Cu} - \text{NO}_2\text{Na}$ en solution aqueuse, effectuée à l'aide de la méthode « des variations continues » ; la propriété physique utilisée pour les mesures était la densité optique. Nous avons repris ce travail en

recourant au point de congélation commençante, substituant au sulfate de cuivre le chlorure, le nitrate, l'acétate et le formiate de cuivre, au nitrite de sodium les nitrites de potassium et de lithium.

Le rapport moléculaire correspondant au maximum des courbes d'écart équimoléculaires est toujours voisin de $X_2Cu, 2NO_2Me$; mais les variations d'écart sont telles, en passant d'un couple à l'autre, qu'il est impossible de ne pas admettre l'intervention d'ions autres que Cu^{++} et NO_2^- dans la formation de la combinaison cuivrique. Les écarts cryométriques sont en effet beaucoup plus notables pour les

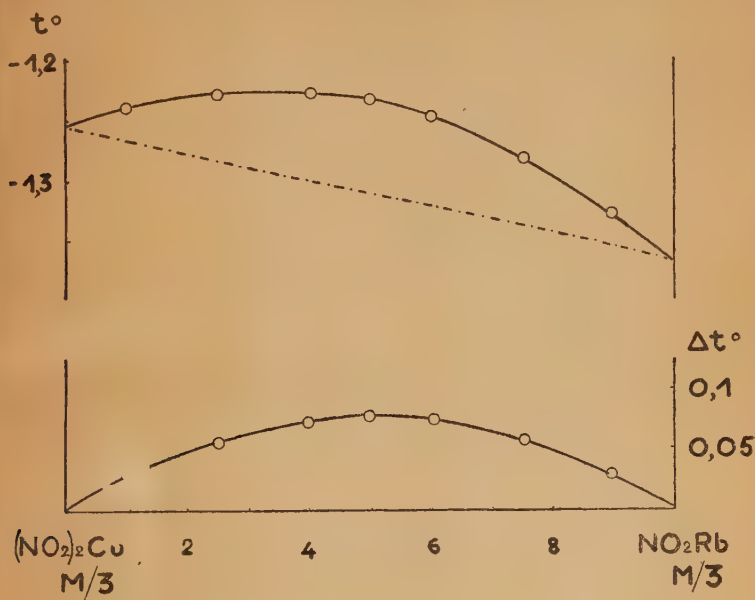


Fig. 5.

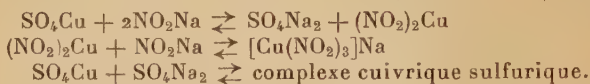
mélanges $Cl_2Cu - NO_2Na$ et surtout $(NO_3)_2Cu - NO_2Na$ que pour l'ensemble $SO_4Cu - NO_2Na$. Ils sont, par contre, absolument négligeables pour $(CH_3CO_2)_2Cu - NO_2Na$ et $(HCO_2)_2Cu - NO_2Na$. D'autre part, ces écarts sont sensiblement plus marqués quand on utilise le nitrite de potassium et beaucoup plus faibles avec le nitrite de lithium qu'avec celui de sodium.

D'ailleurs une étude des mélanges de solutions de Cl_2Cu ou de $(NO_3)_2Cu$ avec des nitrites alcalino-terreux (baryum, strontium, calcium) de magnésium ou de zinc montre que ce maximum correspond alors à un rapport $2X_2Cu, 3(NO_2)_2Me^{II}$ des constituants, ce qui équivaldrait cette fois à la formation d'un ion $[Cu(NO_2)_3]^-$.

D'autre part, si la combinaison complexe obtenue était réellement $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2]$, les mélanges de nitrite de cuivre et de sels alcalins obéiraient à la loi d'additivité des mélanges de solutions indépendantes. L'expérience nous a montré qu'il n'en était rien : les courbes représentant les points de congélation commençante des mélanges équimoléculaires $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, ClNa et $(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, SO_4Na_2 présentent des écarts pouvant dépasser un dixième de degré avec la droite déduite de la règle des mélanges.

On ne saurait s'abstenir non plus, dans l'étude des solutions mixtes à 4 ions différents, de négliger les ions complexes sulfuriques, chlorés, nitrés (par exemple : $[\text{CuCl}_4]^-$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{=}$) qui interviennent nécessairement dans la configuration des courbes.

En résumé, l'étude des mélanges $\text{SO}_4\text{Cu} - \text{NO}_2\text{Na}$ comme d'ailleurs des autres couples mixtes ne paraît pas permettre de conclusions. En fait, on est en présence d'une superposition d'au moins trois équilibres :



On ne saurait déduire de l'étude des courbes d'écarts obtenues la formule du complexe à base de NO_2^- ni *a fortiori* sa constante de dissociation.

Remarque. — A partir du mélange de solutions de nitrite de cuivre et de nitrite de plomb se forme un précipité noir très fin. Ce sel ne semble pas connu. L'analyse permet de lui attribuer la formule $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, $2(\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, $n\text{H}_2\text{O}$ (méthode au chromate pour le plomb, électrolyse pour le cuivre).

4° COMPLEXES AU COBALT DIVALENT. — L'étude des solutions de nitrite de cobalt et d'une série de nitrites alcalins et alcalinoterreux a permis de constater de légers écarts à la règle d'additivité. Mais ces anomalies étaient trop faibles pour que nous puissions en déduire une formule pour la combinaison en solution.

Remarque. — Les solutions à base de nitrite de thallium, dans lesquelles la coloration orangée fait prévoir la formation d'un ion complexe, obéissent rigoureusement à la règle des mélanges. On peut admettre que la dissociation de l'ion complexe est très avancée.

Des essais ont été effectués également sur des mélanges de nitrites alcalins ou alcalinoterreux et de nitrites de manganèse, nickel ou zinc. Aucune anomalie appréciable avec nos méthodes de mesures n'a été constatée. On peut admettre, sinon qu'aucun sel complexe ne s'est formé, tout au moins qu'il est très dissocié, si jamais il existe.

5° CONCLUSIONS. — Les solutions à base de nitrites de mercure II, cadmium, plomb et cuivre contiennent des anions complexes, dont

l'indice de coordination est égal à 3 ou 4, selon que le cation associé est alcalin ou divalent. Comme la coordinence maxima des métaux divalents est 4, la présence d'une molécule d'eau n'est toutefois pas exclue dans le premier cas.

Nos résultats concordent assez nettement avec la théorie de Sidjwick (44) qui attribue la stabilité des complexes au fait que les électrons groupés autour de l'atome central forment un système analogue à celui des électrons à couche extérieure saturée. Le numéro atomique « effectif » de l'atome central s'obtient en ajoutant au numéro atomique de l'élément correspondant le nombre d'électrons provenant d'atomes coordonnés et la valence négative de l'ion complexe. Il doit être voisin de 36,54 ou 86.

Pour :

$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$80 + 4 + 2 = 86$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$48 + 4 + 2 = 54$
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$	$48 + 3 + 1 = 52$
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$29 + 4 + 2 = 35$
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$	$29 + 3 + 1 = 33$
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{--}$	$82 + 4 + 2 = 88$
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$	$82 + 3 + 1 = 86$

Les radicaux tétracoordonnés $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]$ donneraient respectivement les valeurs 54, 35 et 88 ; l'hypothèse de l'existence des deux premiers est donc corroborée par la théorie de Sidjwick, celle du troisième est au contraire infirmée.

Les résultats auxquels nous avons abouti ne peuvent être retenus que si les déterminations des constantes de dissociation donnent des résultats cohérents.

CHAPITRE III

CONSTANTES DE DISSOCIATION DES NITRITES COMPLEXES

1° COMPLEXES AU MERCURE II. — Nous avons utilisé plusieurs méthodes de détermination basées sur l'utilisation des courbes d'écarts. Le seul procédé connu de ce genre est dû à P. Job (18). Il consiste à étudier des mélanges de solutions non équimoléculaires, à préciser la position du maximum de la courbe d'écarts et à en déduire la constante de dissociation par le calcul. Nous avons appliqué cette méthode à divers cas, celui du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$ par exemple, au sein duquel se produit, on l'a vu, la réaction :



Soit Γ la molarité de la solution de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$ et $\Gamma' = p\Gamma$ celle de la solution de $(\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, x le titre du mixte, quand la concentration Z

en complexe (ayant subi ou non une dissociation ionique) est la plus grande possible.

Ainsi :

$$\Gamma x = c_1 + Z \quad (1)$$

$$p\Gamma(1 - x) = c_2 + Z \quad (2)$$

c_1 et c_2 étant les concentrations en sels simples.

Par application de la loi d'action des masses :

$$c_1 \cdot c_2 = K \cdot Z. \quad (3)$$

Éliminons c_1 , c_2 , Z , après dérivation par rapport à x :

$$pc_1 = c_2. \quad (4)$$

En éliminant c_1 , c_2 , Z entre les équations (1), (2), (3), (4), nous obtenons finalement :

$$K = \frac{\Gamma[p(1-x) - x]^2}{(p-1)(2x-1)}. \quad (5)$$

Cette relation donne les résultats suivants :

Γ	Γ'	Δt_{\max}	x	K
1/2	1	+ 0°67	0,60	0,09
1/4	1	+ 0°59	0,67	0,115
1/2	1/8	+ 0°255	0,35	0,08

On voit que la valeur trouvée pour K est sensiblement indépendante des molarités des solutions primitives.

La méthode perd beaucoup de sa précision quand le cation du sel complexe obtenu est plus électropositif que le magnésium. La molarité maxima des solutions de nitrites correspondants étant 1/2 ou même 1/3, la dilution des mélanges croît, les écarts Δt deviennent moins sensibles. Cet inconvénient est encore aggravé par la dissociation relativement plus élevée des combinaisons formées.

Le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$ par exemple donne les valeurs suivantes :

Γ	Γ'	p	Δt_{\max}	x	K
1/12	1/3	4	+ 0°04	0,55	0,4
1/2	1/12	1/6	+ 0°055	0,45	0,6

Méthodes nouvelles. — A) Le second procédé utilisé pour le calcul de K, qui nous est personnel, pensons-nous, consiste à comparer les courbes d'écarts relatives à des mélanges équimoléculaires à deux concentrations différentes.

Dans le cas du couple déjà étudié $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, en solution équimoléculaire :

$$\Gamma x = c_1 + Z \quad (1)$$

$$\Gamma(1-x) = c_2 + Z. \quad (2a)$$

L'équation de la loi d'action des masses pourra s'écrire :

$$K = \frac{(\Gamma x - Z)(\Gamma(1-x) - Z)}{Z}.$$

Quand Z est maximum, nous avons en particulier ($x = 1/2$) :

$$K = \frac{(\Gamma/2 - Z_1)^2}{Z} \quad (6)$$

En admettant que pour deux courbes suffisamment voisines K reste fixe, nous pourrions écrire :

$$K = \frac{(\Gamma_1/2 - Z_1)^2}{Z_1} \quad \text{et} \quad K = \frac{(\Gamma_2/2 - Z_2)^2}{Z_2}.$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{(\Gamma_1/2 - Z_1)^2}{(\Gamma_2/2 - Z_2)^2} = \frac{Z_1}{Z_2}. \quad (7)$$

Z_1 et Z_2 , concentrations en sel complexe, au point maximum, sont proportionnels aux écarts cryométriques correspondants ; on peut déterminer leur rapport :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = a. \quad (8)$$

L'élimination de Z_1 entre (7) et (8) donne :

$$a(a-1)Z_2^2 - a(\Gamma_1 - \Gamma_2)Z_2 + 1/4(\Gamma_1^2 - a\Gamma_2^2) = 0. \quad (9)$$

Z_2 prendra, après résolution de l'équation, la forme suivante :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(a-1)} \pm \frac{a\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(a-1)\sqrt{a}}.$$

Des deux solutions théoriquement possibles, nous retiendrons celle qui satisfait aux conditions-limites :

$$0 < Z_2 < \Gamma_2/2 \quad 0 < Z_1 < \Gamma_1/2.$$

La solution $\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(a-1)} + \frac{a\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(a-1)\sqrt{a}}$ sera rejetée, parce qu'incompatible avec $Z_1 = aZ_2 < \Gamma_1/2$. La seconde est acceptable si $\sqrt{a} < \Gamma_1/\Gamma_2 < a$.

Finalement :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2(a-1)} - \frac{a\Gamma_2 - \Gamma_1}{2(a-1)\sqrt{a}}. \quad (10)$$

Nous en déduisons Z_1 et K .

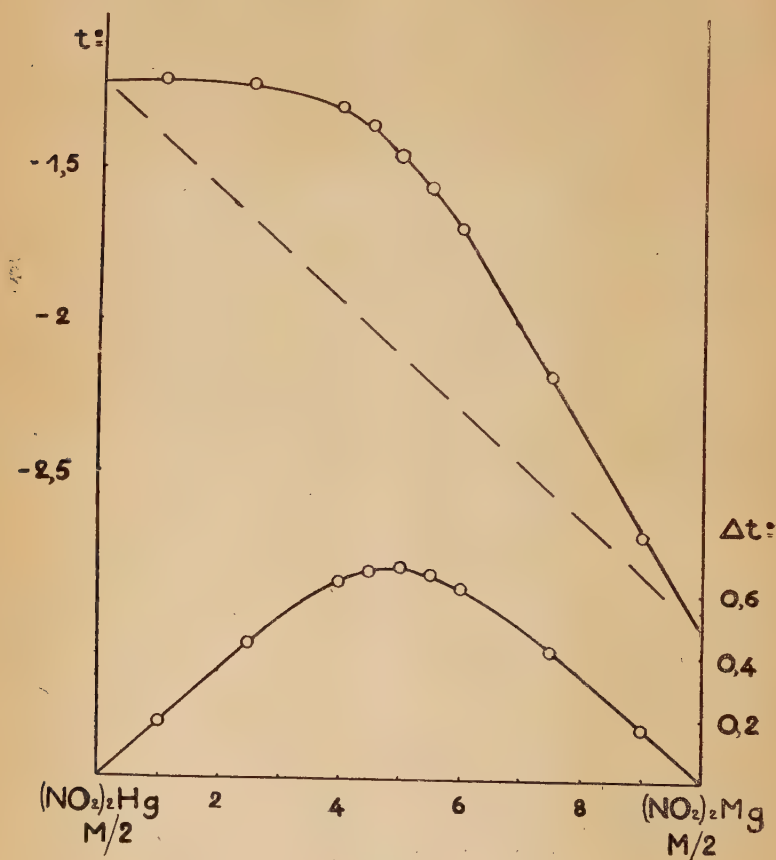


Fig. 6.

Appliquons ces résultats au couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$ précédent. Soit : $\Gamma_1 = 1/2$ et $\Gamma_2 = 1/3$ (fig. 6 et 7). Nous avons :

$$a = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = 1,725.$$

L'équation (10) donne : $Z_2 = 0,077$.

D'où :

$$K = \frac{(1/6 - Z_2)^2}{Z_2} = 0,11.$$

Pour $\Gamma_1 = 1/3$ et $\Gamma_2 = 1/4$, $a = 1,455$.

Par application de (10) et de (6), on en déduit :

$$Z_2 = 0,065 \quad \text{et} \quad K = 0,15 \text{ (fig. 7 et 8).}$$

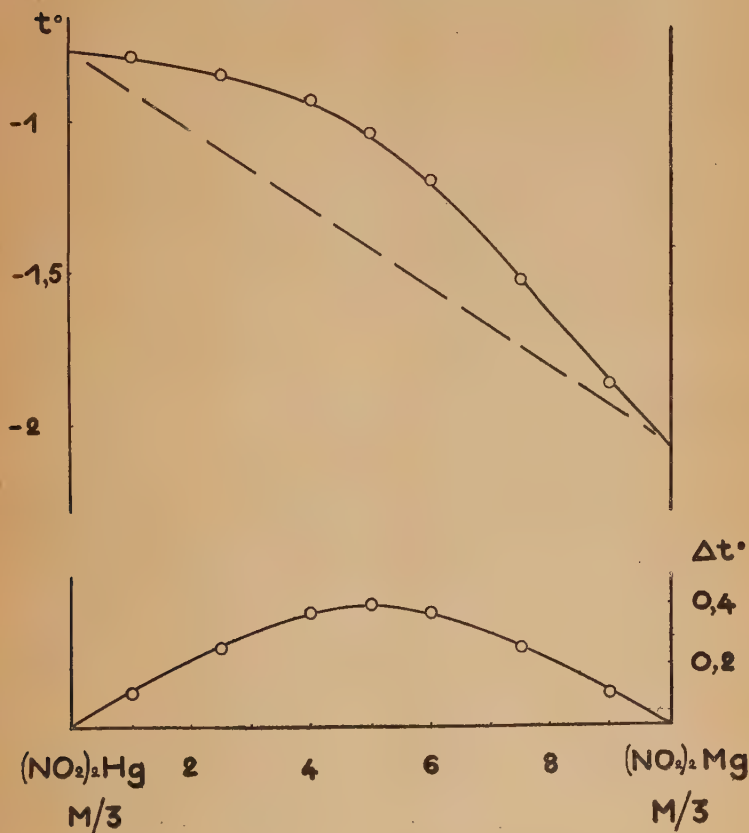


Fig. 7.

Dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, nous comparons les écarts relatifs au maximum des courbes $\Gamma_1 = 1/3$ et $\Gamma_2 = 1/4$:

$$Z_2 = 0,052 \quad \text{et} \quad K = 0,37.$$

K est déterminé avec une précision très supérieure à celle du premier procédé ; les écarts considérés sont en effet notablement plus élevés.

Toutefois pour les deux couples les valeurs de K trouvées sont très voisines de celles obtenues par la méthode des mélanges non équimoléculaires.

La nouvelle méthode présente l'avantage de pouvoir être utilisée pour des solutions évoluant facilement à forte concentration (par hydrolyse par exemple). Elle permet d'économiser les produits mis en œuvre. Elle est plus rapide du fait qu'elle ne nécessite pas de nouvelles mesures. Elle évite enfin l'imprécision due à l'emploi d'un large domaine de concentrations.

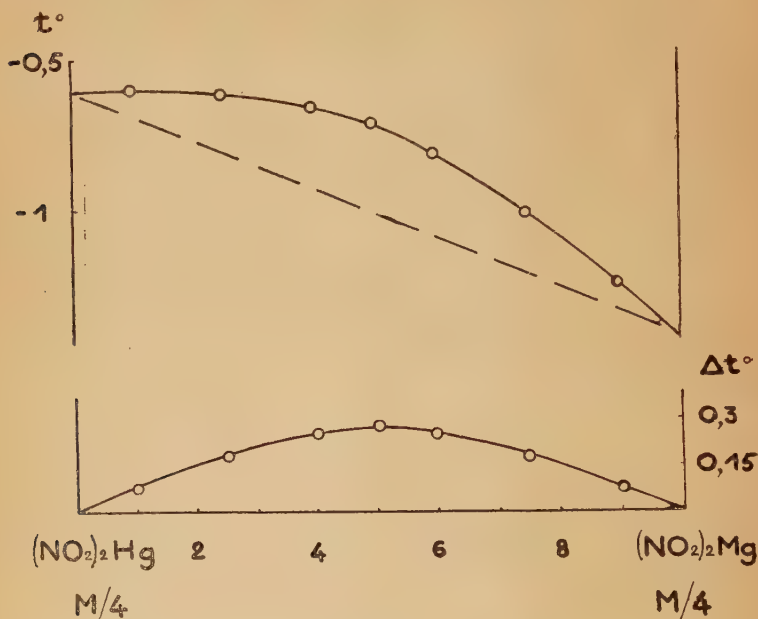


Fig. 8.

Mais son usage n'est pas général. En dehors des conditions d'emploi que doit satisfaire la méthode des mélanges non équimoléculaires, le procédé suppose que la constante de dissociation reste fixe d'une courbe équimoléculaire à une autre.

Cependant on peut encore l'utiliser quand le rapport des constantes aux deux concentrations considérées est connu, à condition d'effectuer une correction appropriée. Ainsi en admettant toujours que la combinaison ait lieu selon le type de réaction $A + B \rightleftharpoons AB$, il faudrait substituer à la forme (10) une relation plus compliquée obtenue par un calcul analogue :

$$Z_2 = \frac{\Gamma_1 - k\Gamma_2}{2(a - k)} - \frac{(a\Gamma_2 - \Gamma_1)\sqrt{k}}{2(a - k)\sqrt{a}}$$

où : $\sqrt{ak} < \Gamma_1/\Gamma_2 < a$, k étant le rapport K_1/K_2 des constantes de dissociation respectives aux molarités Γ_1 et Γ_2 .

Lorsque la relation qui donne naissance à une combinaison complexe est d'une forme plus compliquée que $A + B \rightleftharpoons AB$, soit $mA + nB \rightleftharpoons A^mB^n$, il convient pour éviter une résolution délicate d'une équation d'ordre élevé de recourir à une méthode de résolution graphique, dont l'emploi peut être simplifié par l'utilisation pour chaque type de relations d'un système d'abaques tracé une fois pour toutes.

B) Pour apporter une vérification supplémentaire à nos résultats ⁽¹⁾, nous avons fait appel à un troisième procédé de détermination de la constante de dissociation, reposant d'ailleurs comme les précédents sur l'emploi systématique de la loi d'action des masses.

Dans un mélange de solutions équimoléculaires, lorsque le complexe qui se forme n'est pas dissocié (complexe parfait), la courbe des écarts, pourvu que n'intervienne aucune réaction parasite, est un triangle dont le sommet correspond à la formule du composé formé. Au contraire, si le complexe est totalement dissocié, la courbe des écarts se réduit au segment de droite qui relie les deux points figuratifs des solutions primitives. Dans les cas intermédiaires, il est possible de déduire de la forme des courbes d'écarts le degré de dissociation du complexe en équilibre avec les constituants primitifs du mélange.

On compare les ordonnées de l'une des courbes d'écarts en deux points non symétriques, par exemple le sommet et un autre point de la courbe.

Appliquons ce procédé à l'exemple déjà envisagé $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$. Pour un mélange de solutions équimoléculaires dans le rapport $\frac{x}{1-x}$, la loi d'action des masses peut se mettre sous la forme :

$$K = \frac{(\Gamma x - Z)(\Gamma(1-x) - Z)}{Z} \quad (11)$$

Pour le mélange optimum correspondant à $x = 1/2$, cette expression prend la forme particulière :

$$K = \frac{(\Gamma/2 - Z_M)^2}{Z_M} \quad (6)$$

Le rapport $a = \frac{Z}{Z_M}$ des concentrations en complexe est égal au rapport des ordonnées correspondantes de la courbe d'écarts $\frac{\Delta t}{\Delta t_{\max}}$.

(1) P. HAGENMULLER. Nouvelle méthode de détermination des constantes de dissociation de complexes en solution. *C. R.* 1950, 230, 2190.

En divisant membre à membre les équations (11) et (6), nous obtenons ainsi :

$$\frac{(\Gamma(1-x) - aZ_M)(\Gamma x - aZ_M)}{(\Gamma/2 - Z_M)^2} = a. \quad (12)$$

Cette équation peut être résolue par rapport à Z_M soit par le calcul, soit graphiquement. La connaissance de Z_M nous donnera K grâce à la relation (6).

Soit dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, $\Gamma = 1/2$ (fig. 6). Comparons les ordonnées du sommet de la courbe des écarts et du point d'abscisse $x = 2/3$ par exemple.

Comme $a = 0,83$, l'équation (12) s'écrit :

$$\frac{(1 - 2,48Z_M)(0,5 - 2,48Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 7,44.$$

Ainsi $Z_M = 0,14$ et $K = 0,08$.

Pour $x = 3/4$, $a = 0,65$:

$$\frac{(0,5 - 2,60Z_M)(1,5 - 2,60Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 10,4.$$

D'où : $K = 0,06$.

Pour $x = 4/5$, $a = 0,53$:

$$\frac{(0,5 - 2,65Z_M)(2 - 2,65Z_M)}{(0,25 - Z_M)^2} = 14,25$$

et $K = 0,05$.

Pour le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$, nous pouvons déterminer K à l'aide de la courbe $\Gamma = 1/3$ (fig. 2) avec une précision voisine de celle de la méthode précédente ; les écarts utilisés sont en effet du même ordre.

Soit pour $x = 2/3$, $a = 0,845$:

$$\frac{(1 - 7,6Z_M)(2 - 7,6Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 68,5.$$

D'où : $Z_M = 0,10$ et $K = 0,44$.

Pour $x = 3/4$, $a = 0,68$:

$$\frac{(1 - 8,2Z_M)(3 - 8,2Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 98.$$

$Z_M = 0,09$ et $K = 0,65$.

Pour $x = 4/5$, $a = 0,57$:

$$\frac{(1 - 8,55Z_M)(4 - 8,55Z_M)}{(0,166 - Z_M)^2} = 128.$$

$Z_M = 0,092$ et $K = 0,60$.

Les résultats sont relativement concordants entre eux ; ils s'accordent de plus d'une manière satisfaisante avec ceux des méthodes précédentes.

Couples	Méthode P. Job	Méthode de comparaison de 2 courbes équimoléculaires	Méthode d'interprétation de la forme d'une courbe équimoléculaire
$(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$	0,995	0,13	0,065
$(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Zn}$	0,50	0,37	0,56

Le troisième procédé est plus rapide et plus économique encore que celui de la comparaison de deux courbes équimoléculaires : il suffit d'avoir une seule courbe équimoléculaire à sa disposition. Il est bon cependant de faire des réserves quant à la généralité de son emploi. Dans beaucoup de cas, la constante de dissociation n'est pas fixe quand le rapport constitutif $\frac{x}{1-x}$ du mélange varie, tant parce qu'un excès de l'une ou l'autre solution change l'allure de la réaction qu'en raison de l'intervention de l'eau dont la loi d'action des masses sous sa forme classique ne tient aucun compte. Le procédé, malgré ses avantages d'ordre pratique, ne devra être utilisé que sous le contrôle des deux méthodes précédentes.

Remarque. — L'emploi de cette méthode devient plus complexe quant au type de réaction simple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} + (\text{NO}_2)_2\text{Mg} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Mg}$ se substitue la forme : $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons \text{A}^m\text{B}^n$, avec m et $n \neq 1$. On peut montrer que, pour déterminer K, il convient de résoudre le système des trois équations :

$$\left(\frac{\Gamma}{\frac{1-x}{x} + 1} - mZ \right)^m \left(\frac{\Gamma}{\frac{x}{1-x} + 1} - nZ \right)^n = KZ \quad (13)$$

$$\left(\frac{\Gamma}{\frac{n}{m} + 1} - mZ_M \right)^m \left(\frac{\Gamma}{\frac{m}{n} + 1} - nZ_M \right)^n = KZ_M \quad (14)$$


$$\frac{Z}{Z_M} = a \quad (15)$$

à 3 inconnues Z, Z_M et K, où x est la fraction de solution A intervenant dans le mélange de molarité Γ . L'identité de forme des équations (13) et (14) permet de résoudre le système par une méthode graphique simple. Il suffit de tracer sur un même graphique les

courbes $K=F(Z)$ et $K=F(Z_M)$ déduites des équations (13) et (14), pour un type de réaction donné (m et n connus) et un rapport de concentrations $\frac{x}{1-x}$ fixé. La valeur cherchée de K sera celle pour laquelle la relation (15) est vérifiée.

Applications. — Stabilité comparée des complexes mercuriques. — L'impossibilité de préparer la plupart des solutions à une molarité supérieure à $M/2$ sans une décomposition gênante pour la précision de nos résultats nous a obligé à utiliser généralement la méthode de comparaison des écarts relatifs à deux courbes équimoléculaires; nous avons recoupé nos résultats par le procédé signalé en dernier lieu utilisant la configuration des courbes d'écarts.

Voici les constantes de dissociation des complexes à base de mercure. Nous y joignons les valeurs du potentiel normal de dissolution relatif à leur cation. Nous aurions voulu ajouter les pK des bases correspondantes, l'autre donnée caractéristique des solutions, mais vu l'insuffisance des indications numériques des tables de constantes, nous avons dû nous contenter de classer qualitativement les complexes selon l'ordre d'importance de la dissociation des bases corrélatives.

Sels complexes	K	Potentiel normal de dissolution	
[Hg(NO ₃) ₄]Ba	0,18	— 2 ^v 70	<p>pK des bases correspondantes décroissants</p> 
Sr	0,185	— 2 ^v 65	
Ca	0,19	— 2 ^v 60	
Mg	0,13	— 1 ^v 55	
Mn	0,24	— 1 ^v 10	
Co	0,32	— 0 ^v 30	
Ni	0,34	— 0 ^v 22	
Cd	(1,6)	— 0 ^v 40	
Zn	0,37	— 0 ^v 75	
Cu	(2,5)	— 0 ^v 35	

Les complexes mercurinitreux sont dans l'ensemble d'autant plus stables que le cation associé à l'ion complexe est plus électronégatif et correspond à une base plus forte. Cependant la constante de dissociation du nitrite complexe de zinc correspondant au pK de $Zn(OH)_2$ plutôt qu'au potentiel de dissolution de Zn^{++} , la classification par acidité semble mieux adaptée au phénomène étudié. Le sel de magnésium constitue une exception par rapport aux deux classifications.

Nous avons réservé le cas des mélanges de nitrite de mercure et de

nitrite de plomb; ces solutions présentent aux mesures des écarts beaucoup plus importants que l'une ou l'autre classification ne le laissait prévoir. Nous avons admis que cette anomalie s'expliquait par la formation de deux sels complexes en équilibre, l'un des métaux complexants étant le mercure et l'autre le plomb. Nous avons entrepris par la suite une étude systématique de ce mélange.

Il est probable que la faiblesse relative des écarts donnés par les couples $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ et surtout $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cd}$ est due à un phénomène du même ordre. Ainsi les constantes attribuées à $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$ n'ont qu'une valeur indicative.

2° COMPLEXES AU CADMIUM. — Etudions d'abord la constante de dissociation des sels complexes formés par les solutions mixtes de nitrite de cadmium et de nitrites de métaux divalents. La position du maximum des courbes d'écarts indique sans équivoque que les constituants interviennent en proportion égale dans la formule du complexe.

Dans le cas du couple $(\text{NO}_2)_2\text{Cd} - (\text{NO}_2)_2\text{Mg}$, nous avons utilisé pour déterminer K aussi bien la méthode des mélanges de solutions non équimoléculaires que la méthode de comparaison de deux courbes équimoléculaires.

En remarquant que :

$$K = \frac{\Gamma(p(1-x) - x)^2}{(p-1)(2x-1)} \quad (5)$$

le premier procédé donne les résultats suivants :

Γ	Γ'	p	Δt_{\max}	x	K
1/3	2/3	2	0,29	0,55	0,43
1/3	1/9	1/3	0,08	0,45	0,38
1/10	2/5	4	0,09	0,575	0,57


soit pour K une valeur moyenne de 0,46.

Par le second procédé, en considérant les courbes de molarité M/3 et M/6, au sommet desquelles le rapport des écarts cryométriques est

$$\alpha = \frac{18,5}{7,5} = 2,4, \text{ nous obtenons } K = 0,43.$$

Ces résultats concordent. Vu la difficulté, en raison de la dilution, de fixer avec précision la position du maximum des courbes d'écarts non équimoléculaires pour les autres couples $(\text{NO}_2)_2\text{Cd} - (\text{NO}_2)_2\text{Me}^{\text{II}}$ nous avons eu recours au second procédé.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de K ainsi obtenues :

Sels complexes	K	<p>pK des bases correspondantes décroissants</p> 
[Cd(NO ₂) ₄]Ba	0,53	
Sr	0,55	
Ca	0,55	
Mg	0,43	
Mn	0,75	
Co	1,05	
Ni	1,65	
Zn	3,05	
Pb	6,5	
Cu	10	

Ici encore la dissociation est d'autant plus grande que le cation du sel complexe correspond à une base plus faible. Seul le magnésium forme une exception notable ; on en verra la raison plus loin.

L'étude des solutions mixtes de nitrite de cadmium et de nitrite de sodium, potassium ou lithium nous avait indiqué la formation d'ions [Cd(NO₂)₃]⁻ coexistant sans doute avec quelques ions [Cd(NO₂)₄]⁻. Il nous a paru opportun de vérifier ce résultat en comparant les constantes obtenues à partir de ces deux formules par la méthode des mélanges non équimoléculaires.

Nous avons pris comme exemple le couple (NO₂)₂Cd — NO₂K, pour lequel la formation de complexe est particulièrement sensible. L'expression de K varie avec la réaction considérée :



$$K_I = \frac{\Gamma}{p-1} \frac{(p(1-x)-x)^2}{2x-1} \quad (5)$$



$$K_{II} = \frac{p\Gamma^2}{(p-1)^2} \frac{(p-x(p+2))^3}{2x-1} \quad (16)$$

par application des méthodes de calcul classiques et avec les notations habituelles.

Voici les résultats obtenus :

Γ	Γ'	p	x	K_I	K_{II}
1/3	1/9	1/3	0,425	0,18	val. < 0
1/6	1/2	3	0,575	0,28	$5 \cdot 10^{-4}$
1/8	3/4	6	0,6	0,41	$8 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs trouvées pour K_I sont voisines; celles de K_{II} au contraire diffèrent notablement. Nous admettons donc, au moins dans le domaine de molarités étudié, que les ions complexes sont essentiellement de la forme $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]^-$.

La constante de dissociation trouvée, est de l'ordre de 0,3. La méthode de comparaison des écarts équimoléculaires donne un résultat très voisin : $K = 0,5$.

Pour les différents complexes alcalins susceptibles d'être étudiés dans le domaine ($M/3$, $M/6$), nous obtenons les valeurs suivantes de K , auxquelles nous joignons le potentiel normal de dissolution et que nous classons dans l'ordre des pK des bases correspondantes.

Sels complexes	K	E	
$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$. .	0,5	— 2 ^o 923	↓ pK des bases correspondantes décroissants
Na . .	0,8	— 2 ^o 712	
Li . .	1,4	— 2 ^o 959	

Potentiels de dissolution et pK ne sont pas tout à fait dans le même ordre. C'est encore le pK qui donne le plus sûrement la position du complexe corrélatif dans une échelle de classification. Le complexe est d'autant plus dissocié en ses constituants simples que la base qui correspond à son cation l'est moins.

3° COMPLEXES AU PLOMB ET AU CUIVRE. — La méthode des mélanges non équimoléculaires n'est plus applicable : la dilution résultant de la nécessité de travailler avec des solutions stables ne permet plus la détermination des maxima avec une précision suffisante. La comparaison des courbes d'écarts des solutions mixtes de nitrite de plomb et de nitrites alcalins donne les constantes de dissociation suivantes :

Sels complexes	K
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]\text{Cs}$	1,6
Rb	1,6
K	1,7
Na	2,4
Li	2,9

Pour les mélanges de nitrite de plomb et de nitrites de métaux divalents, les constantes se rangent de même dans l'ordre des acidités :

Sels complexes	K
$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$	1,5
Sr	1,7
Ca	2,15
Mg	1,5
Mn	2,25
Co	2,8
Ni	3,5
Zn	4,5

Les complexes alcalins à base de cuivre suivent la même loi :

Sels complexes	K
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]\text{Rb}$	1,7
K a	2,1
Na	2,5
Li	3,4

Les courbes de mélanges équimoléculaires de nitrite de cuivre et de nitrites divalents indiquent la formation d'ions $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^=$ et accessoirement la formation de quelques ions moins riches en NO_2^- , sans doute $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3]^-$. Il est impossible de déterminer le rapport des concentrations des deux ions complexes au sein des solutions. Mais comme la position des maxima des courbes d'écarts laisse supposer un grand excès d'ions $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^=$, nous avons déterminé des valeurs approximatives de K en attribuant aux sels complexes la formule $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}^{\text{II}}$;

Sels complexes	K
$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$	1,6
Sr	1,75
Ca	1,75
Mg	1,35
Mn	2,3
Co	3
Ni	5
Zn	8

4° COMPLEXES AU COBALT II. — N'ayant pu déterminer faute d'une précision suffisante des mesures la formule des cobaltonitrites en solution, il n'était pas question d'en calculer la constante de dissociation. Il semble cependant, en comparant l'ordre de grandeur de l'écart obtenu pour la molarité $M/3$ (le maximum réalisé) avec les écarts relatifs à des constantes connues, que K est compris entre 10 et 15 (mélanges $(NO_2)_2Co - NO_2K$ et $(NO_2)_2Co - (NO_2)_2Ba$).

REMARQUE. — 1) Des mesures d'abaissement de points cryohydratiques ont confirmé le caractère très dissocié de quelques-uns des sels complexes signalés.

C'est ainsi que nous avons étudié (fig. 9) l'action du mélange $1(NO_2)_2Cu - 1NO_2K$ sur le point cryohydratique du nitrate de potas-

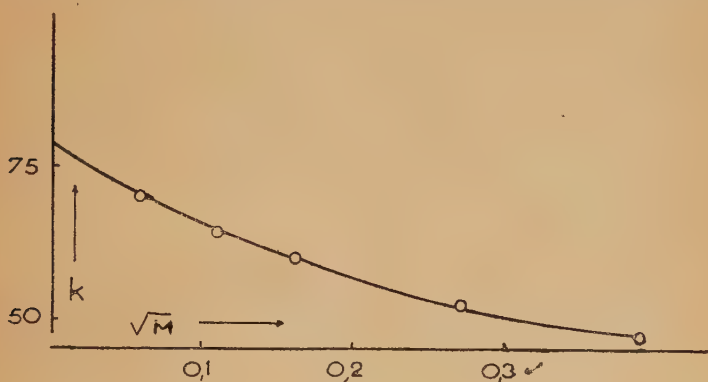


Fig. 9.

sium (température : $-2^{\circ}86$; composition : 12,1 g. NO_2K 0/0). L'abaissement moléculaire, qui est d'environ 50 pour une molarité de $M/6$ par litre, croît avec la dilution, lentement jusqu'à 0,01 M, plus rapidement ensuite pour atteindre 77, valeur qui correspond à environ 4 ions en solution en dehors du potassium : $1Cu^{++}$ et $3NO_2^-$. Il semble que le sel complexe soit presque entièrement dissocié dès 0,01M et que les $2/3$ du mélange $(NO_2)_2Cu - NO_2K$ soient à l'état libre à partir de $M/6$. En réalité cette fraction est plus élevée si nous admettons qu'avant de libérer 4 ions $[Cu(NO_2)_3]^-$ se dissocie en donnant $1Cu(NO_2)_2$ électriquement neutre (les solutions de nitrite de cuivre sont en fait peu conductrices) et $1NO_2^-$. La détermination de la constante de dissociation a donné d'ailleurs un degré de dissociation de 93 0/0 environ pour la molarité $M/6$.

L'étude de l'abaissement cryoscopique du nitrate de potassium par le couple $1(NO_2)_2Pb - 1NO_2K$ nous a mené à des résultats similaires.

2) Pour les complexes à base de mercure et de cadmium, ce genre de mesures est plus difficile à interpréter. Les sels de mercure divalent et de cadmium, plus particulièrement ceux des acides faibles, constituent en effet une anomalie classique à la méthode de détermination du nombre d'ions d'une solution par l'abaissement cryoscopique des points singuliers (45).

L'abaissement moléculaire résultant de l'action du complexe $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ sur le point cryohydratique du nitrate de baryum (-0.72) varie de 40 à 52 environ quand la molarité par litre passe de 0,1M à 0,01M, soit de 2 à 3 fois la constante de l'eutectique. Les mesures cryométriques et conductimétriques s'accordent pour donner un degré de dissociation très faible au nitrite mercurique ; on peut admettre que l'ion $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^=$, à dilution croissante, se décompose en donnant $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ et 2NO_2^- . $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^=$ serait donc moins stable que $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ en solution aqueuse.

Sous l'action de $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$, l'abaissement moléculaire du point cryohydratique du nitrate de potassium croît régulièrement, passant de 36 pour une molarité de M/8 à 45 pour M/64 ; par extrapolation on trouve environ 60 pour une dilution infinie. La décomposition de $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$, qui est importante dès M/6, croît avec la dilution jusqu'à devenir totale.

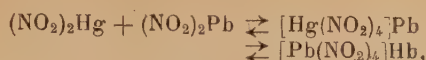
En résumé les nitrites complexes sont relativement très dissociés en leurs constituants simples. Les constantes de dissociation sont d'autant plus élevées que le métal complexant et le cation du sel formé correspondent à des bases plus faibles.

CHAPITRE IV

DIFFÉRENCIATION DE DEUX COMPLEXES EN PRÉSENCE

I. ÉTUDE DES MÉLANGES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRITE MERCURIQUE ET DE NITRITE DE PLOMB. — Nous avons signalé que les mélanges de nitrites de mercure II et de plomb présentaient des écarts cryométriques à la règle des mélanges beaucoup plus importants que la place du mercure et du plomb dans la classification des métaux selon la force de leurs bases ne pouvait le laisser prévoir à la lueur des résultats antérieurs. Cette anomalie s'explique aisément par la présence en solution des deux complexes $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ et $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$, dont les effets se superposent.

Du fait des deux réactions d'équilibre :



chacun des deux complexes est plus dissocié que s'il était isolé, mais les écarts cryométriques qui sont de même sens ont pu, en s'ajoutant, se renforcer.

Il nous a paru intéressant de déterminer les constantes de dissociation des deux complexes.

Soit Z_1 la concentration du premier et Z_2 celle du second, dissociés ou non en leurs ions, c_1 et c_2 les concentrations respectives en $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$.

Nous avons les relations :

$$\Gamma x = c_1 + Z_1 + Z_2 \quad (1)$$

$$\Gamma(1 - x) = c_2 + Z_1 + Z_2. \quad (2)$$

Par application de la loi d'action des masses :

$$c_1 \cdot c_2 = K_1 Z_1 = K_2 Z_2 \quad (3)$$

K_1 et K_2 étant les constantes relatives aux deux réactions ci-dessus.

Nous en tirons une première conclusion relative à nos mélanges :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{Z_2}{Z_1}. \quad (4)$$

Le rapport des constantes de dissociation des deux complexes est égal au rapport inverse de leurs concentrations dans le mélange.

La comparaison de la courbe des écarts équimoléculaires à une concentration Γ avec une autre courbe de même type à une concentration Γ' donne une deuxième relation caractéristique.

Soit :

$$\begin{aligned} Z_1 + Z_2 &= Z && \text{à } \Gamma \\ Z'_1 + Z'_2 &= Z' && \text{à } \Gamma' \end{aligned}$$

Z et Z' , concentrations totales en sel complexe, sont tels que :

$$\frac{Z'}{Z} = k, \text{ rapport des ordonnées des deux courbes.}$$

Plaçons-nous aux points d'écarts maxima ($x = 1/2$) :

$$\begin{aligned} c_1 = c_2 = c &\quad \text{et} \quad c'_1 = c'_2 = c' \\ \Gamma &= 2c + 2Z \\ \Gamma' &= 2c' + 2Z'. \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} c &= 1/2 (\Gamma - 2Z) \\ c' &= 1/2 (\Gamma' - 2Z'), \end{aligned} \quad (5)$$

qui peut s'écrire encore :

$$c' = 1/2 (\Gamma' - 2kZ). \quad (6)$$

En remplaçant Z_1 , Z_2 , Z'_1 , Z'_2 par leurs valeurs déduites de la loi d'action des masses :

$$Z_1 + Z_2 = Z = c^2 \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right) \quad (7)$$

$$Z'_1 + Z'_2 = Z' = c'^2 \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right). \quad (8)$$

En combinant (5), (6), (7), (8), nous trouvons :

$$\frac{(\Gamma' - 2kZ)^2}{(\Gamma - 2Z)^2} = k \quad (9)$$

qui donne Z . Cette valeur de Z introduite dans (5) ou (6) donne une nouvelle relation entre K_1 et K_2 :

$$\frac{1}{4} \left(\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \right) (\Gamma - 2Z)^2 = Z.$$

Appliquons cette relation au cas où : $\Gamma = 1/2$, $\Gamma' = 1/4$. Soit $k = 0,54$. La formule (9) nous donne :

$$Z = 1/80 \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} = 0,5.$$

Il suffit maintenant de trouver les valeurs de K_1 et K_2 qui vérifient à la fois (4) et (10).

Si, nous référant à la règle des acidités, nous supposons que $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ a une constante de l'ordre de celle que nous avons calculée pour $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$:

$$K_1 = 2,5 \quad \text{et} \quad Z_1 = 0,01.$$

En ce cas (10) et (4) donnent $K_2 = 10$ et $Z_2 = 0,0025$. Ces valeurs sont compatibles, car : $K_2 = \frac{(\Gamma/2 - Z_1)^2}{Z_1} = 10$, effectivement.

Remarque. — Pour les couples $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cd}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Cu}$, les écarts, au lieu d'être renforcés, sont plus faibles que ceux qui étaient prévisibles. La concentration en complexe des deux types est inférieure à celle que nous aurions s'il ne s'était produit que $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_2]\text{Cu}$.

Les relations (4) et (10) restent valables, mais les écarts obtenus sont trop faibles pour que nous puissions les utiliser avec précision.

2. CONSTANTES DE DISSOCIATION ET ALLURE DES COURBES CRYOSCOPIQUES.

— Il nous a paru intéressant de préciser pour quelles valeurs de K_1

et K_2 l'écart résultant est plus important que celui qui serait obtenu avec l'une seulement des deux réactions.

Soit :



Les constantes de dissociation sont respectivement K_1 et K_2 . Soient Z_1 et Z_2 les concentrations en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ et $[\text{Me}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$ et $Z = Z_1 + Z_2$ la concentration totale en complexe dans le mélange de solutions de molarité commune Γ . Appelons Z'_1 la concentration en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ si la première réaction se produisait exclusivement. Nous voulons déterminer la relation qui lie K_1 et K_2 pour que :

$$Z > Z'_1.$$

Au maximum de la courbe d'écarts, Z'_1 obéit à la relation :

$$\frac{(\Gamma/2 - Z'_1)}{Z'_1} = K_1$$

résultant de la loi d'action des masses.

Cette égalité peut s'écrire sous la forme classique d'une équation du second degré :

$$Z'^2_1 - (\Gamma + K_1)Z'_1 + \frac{\Gamma^2}{4} = 0.$$

Z'_1 est par définition inférieur à $\Gamma/2$. Or les deux racines ont une somme positive et un produit égal à $\Gamma^2/4$. La plus petite est donc seule à retenir :

$$Z'_1 = \frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2}. \quad (11)$$

D'autre part, quand les deux réactions se produisent :

$$Z = Z_1 + Z_2 = \frac{(\Gamma/2 - Z)^2}{K_1} + \frac{(\Gamma/2 - Z)^2}{K_2}$$

au maximum d'écart.

Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$(K_1 + K_2)Z^2 - (K_1K_2 + (K_1 + K_2)\Gamma)Z + (K_1 + K_2)\frac{\Gamma^2}{4} = 0. \quad (12)$$

Les deux racines de l'équation ont une somme positive et un produit égal à $\Gamma^2/4$. Comme $Z < \frac{\Gamma}{2}$, la plus petite des deux racines convient seule au problème posé.

Considérons le trinôme obtenu en substituant dans l'équation (12) la valeur de Z'_1 donnée par la relation (11).

Nous obtenons :

$$P = (K_1 + K_2) \left(\frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2} \right)^2 - (K_1 K_2 + (K_1 + K_2)I) \left(\frac{\Gamma + K_1 - \sqrt{\Gamma(\Gamma + 2K_1)}}{2} \right) + (K_1 + K_2) \frac{\Gamma^2}{4}.$$

Quand cette quantité est négative, Z'_1 est supérieur à Z . La présence de la seconde réaction diminue l'importance de l'écart. Quand P est positif, l'écart obtenu est au contraire renforcé.

Nous vérifions que P est positif par exemple pour le couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, auquel nous avons effectivement attribué un écart cryoscopique plus important que celui qui résulterait de la seule formation de $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$.

Partant de deux égalités déduites de la loi d'action des masses et de la comparaison de deux courbes d'écarts équimoléculaires, nous avons pu préciser les constantes des complexes en présence $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$ et $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$. Une relation d'inégalité a permis d'apprécier si les écarts sont renforcés ou diminués par la présence en solution d'un composé supplémentaire.

CHAPITRE V

SOLUTIONS PRIMITIVES POLYMÉRISÉES

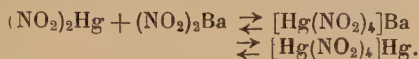
Nous avons vu qu'un certain nombre de nitrites lourds forment en solution aqueuse des complexes avec d'autres nitrites, même si ceux-ci dérivent de bases relativement faibles. Il paraît raisonnable d'admettre que les solutions de nitrites de mercure, cadmium, plomb, cuivre contiennent des polymères dont la formule est du type de celles que nous avons attribuées aux complexes précédents ; le même élément est présent comme complexant et comme cation. L'existence de ces autocomplexes est la seule explication plausible pour les colorations jaune et verte des solutions de nitrites de plomb et de cuivre.

Il n'est pas douteux, étant donné les valeurs peu élevées des pK des bases correspondantes, que les autocomplexes formés $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$, $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]\text{Cd}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]\text{Pb}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]\text{Cu}$ sont fortement dissociés en sels simples. Il nous a paru intéressant toutefois de déterminer l'influence qu'exercent ces combinaisons sur la détermination de la formule et de la constante de dissociation des complexes étudiés. On sait qu'en principe l'emploi de la méthode « des variations conti-

nues » requiert l'absence de tout polymère dans les solutions primitives.

Pour fixer les idées, prenons pour exemple les solutions mixtes de nitrite mercurique et de nitrite de baryum.

Ces mélanges contiennent les complexes $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Hg}$ en équilibre avec les sels simples correspondants :



Les deux solutions primitives ont la même molarité Γ . En appelant c_1 et c_2 les concentrations respectives en $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$, Z_1 et Z_2 les concentrations en complexes, K_1 et K_2 leurs constantes de dissociation :

$$\Gamma x = c_2 + Z_1 \quad (1)$$

$$\Gamma(1 - x) = c_1 + Z_1 + 2Z_2 \quad (2)$$

$$c_1 \cdot c_2 = K_1 Z_1 \quad (3)$$

$$c_1^2 = K_2 Z_2 \quad (4)$$

x étant la fraction de solution-mère de $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ dans le mélange.

En dérivant par rapport à x , nous obtenons, pour la concentration maxima en $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ ($Z_1 = 0$) :

$$c_1 \cdot c'_2 + c'_1 \cdot c_2 = 0 \quad (5)$$

$$2c_1 \cdot c'_1 = K_2 Z'_2 \quad (6)$$

$$\Gamma = c'_2 \quad (7)$$

$$-\Gamma = c'_1 + 2Z'_2. \quad (8)$$

En éliminant c'_1 , c'_2 et Z'_2 entre les quatre équations (5), (6), (7) et (8), nous trouvons la relation :

$$K_2(c_1 - c_2) + 4c_1^2 = 0 \quad (9)$$

ou en utilisant (4) :

$$c_1 - c_2 + 4Z_2 = 0. \quad (10)$$

D'autre part (1) et (2) nous donnent :

$$c_1 - c_2 + 2Z_2 = \Gamma(1 - 2x). \quad (11)$$

Il reste à éliminer $c_1 - c_2$ entre (10) et (11) :

$$x = \frac{1}{2} + \frac{Z}{\Gamma}.$$

La correction à faire pour déterminer l'abscisse du mélange le plus riche en sel complexe de baryum et par conséquent la formule de ce sel est égale à la concentration relative de l'autocomplexe dans ce mélange.

Cette correction est donc fonction de la molarité des solutions utilisées ; il y a intérêt à travailler dans un domaine de concentrations aussi vaste que possible.

Pratiquement, étant donné la place de $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans l'échelle des μK , le rapport Z/Γ ne sera pas supérieur à $1/25$. La précision de nos résultats est encore tout à fait suffisante pour ne pas remettre en question les formules de complexes obtenues.

Z_2 est d'ailleurs trop faible également pour avoir une influence très notable sur les constantes de dissociation : l'erreur commise est en tout état de cause inférieure à celle que nous commettons en négligeant les coefficient d'activité.

La polymérisation des solutions primitives peut toutefois fournir une explication pour certaines anomalies de la position des maxima de nos courbes d'écart ; ce sera le cas en particulier pour les mélanges de nitrite mercurique et de nitrites alcalinoterreux et peut-être de nitrite de cadmium ou de cuivre et de nitrites divalents.

CHAPITRE VI

SUR L'UTILISATION DE DONNÉES CONDUCTIMÉTRIQUES

Nous aurions voulu compléter notre travail en effectuant des mesures conductimétriques dans le cadre de la méthode « des variations continues » ; jusqu'ici, à notre connaissance, aucune tentative de ce genre n'avait été effectuée, bien que la conductibilité spécifique ait déjà été utilisée pour la détermination des formules de complexes parfaits du cobalt III, accompagnée ou non de mesures de nombres de transport (46).

Aux molarités $M/8$, $M/12$, $M/16$, des mesures prenant pour variables la résistance de la solution ou sa résistivité (la constante du vase électrolytique restant fixe) nous avaient donné, dans le cas par exemple des mélanges de solutions de nitrite mercurique et de nitrite de baryum, strontium ou calcium, des courbes d'écart dont le maximum correspondait assez exactement à l'abscisse $x = 1/2$ (fig. 10). Celle-ci donnait donc la formule $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ obtenue par ailleurs.

Mais pas plus la résistance électrique que la résistivité ne sont des propriétés additives des constituants et il n'est pas possible de donner un fondement théorique à ce résultat.

Les mesures rapportées à la conductibilité spécifique nous donnaient des courbes d'écart dont les maxima, variables avec la molarité, étaient toujours d'abscisse très différente de $x = 1/2$.

Nous avons alors songé à utiliser une fonction de la conductivité

équivalente qui varie linéairement avec les concentrations en sels simples. Nous aurions eu recours à la formule qu'Onsager a déduite du mouvement brownien et qui, complétant celle de Kohlrausch, donne une relation entre la conductivité équivalente et la concentration

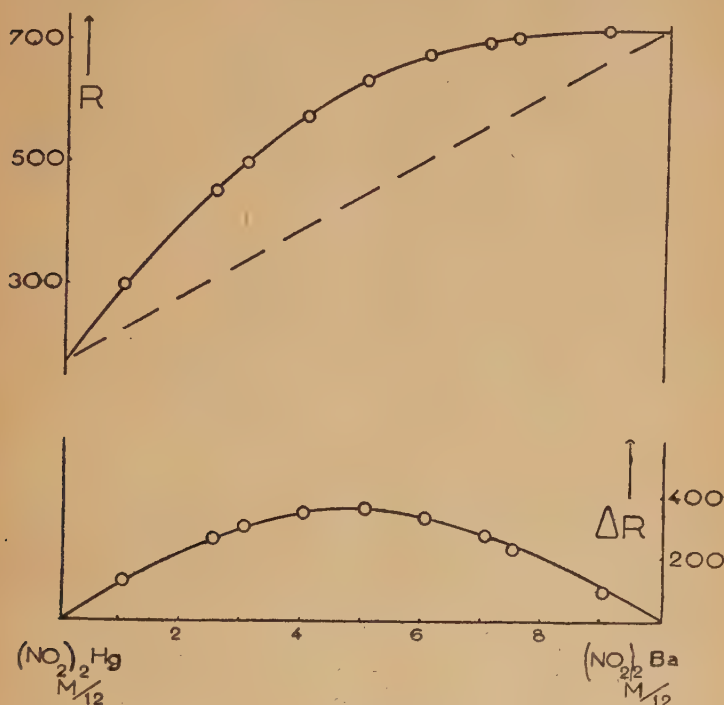


Fig. 10.

en électrolyte dissous, relation assez précise, quand la concentration n'est pas trop élevée :

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (a + b\Lambda_{\infty})\sqrt{c}$$

où a et b sont des constantes caractéristiques des ions et du solvant utilisés et c la concentration molaire de la solution. Mais pour définir la conductivité équivalente il eût fallu connaître les concentrations en sels simples non complexés dans les différents mélanges ; or c'était là précisément le but de l'étude entreprise.

Renonçant alors à la méthode « des variations continues » et même à une détermination conductimétrique de formule, nous avons fait appel à une méthode d'approximation reposant sur quelques relations simples et une détermination graphique.

Soit par exemple un complexe relativement peu dissocié : $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$.

Appelons Λ_1 , Λ_2 , Λ_c , les conductivités équivalentes de $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ et $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ relatives à leurs concentrations respectives dans un mélange équimoléculaire de solutions de nitrite mercurique et de nitrite de baryum de molarité Γ .

Pour le mélange la somme Λ des conductivités équivalentes est :

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_c.$$

Nous allons chercher à déterminer Λ_1 , Λ_2 , Λ_c , et Λ en faisant un certain nombre d'approximations que la concordance des résultats expérimentaux justifiera :

1° Nous supposons que :

$$\Lambda = \frac{1\,000\chi}{\Gamma/2}$$

χ étant la conductibilité du mélange susceptible d'une mesure conductimétrique.

Cette relation est tout à fait rigoureuse à la limite, soit quand la concentration Z du complexe est nulle : $\Lambda = \frac{1\,000(\chi_1 + \chi_2)}{\Gamma/2}$, soit quand

celui-ci est un complexe parfait ($Z = \Gamma/2$) : $\Lambda = \frac{1\,000\chi_c}{\Gamma/2}$.

2° χ_1 , χ_2 , χ_c varient linéairement en fonction des concentrations respectives en sels simples et en complexe dans le domaine de concentrations qui nous intéresse. Cette hypothèse est généralement vérifiée pour des concentrations suffisamment voisines, tant qu'elles ne prennent pas une valeur trop élevée.

Plaçons-nous dans le cas d'un mélange à volumes égaux de deux solutions équimoléculaires de nitrite mercurique et de nitrite de baryum. Nous pouvons écrire :

$$\frac{1\,000\chi}{\Gamma/2} = \frac{1\,000}{\Gamma/2} 2(\chi_1 + \chi_2) \left(\frac{1}{2} - \frac{Z}{\Gamma} \right) + 2 \frac{Z}{\Gamma} \chi_c$$

ou :

$$\chi = 2(\chi_1 + \chi_2) \left(\frac{1}{2} - b \right) + 2b\chi_c$$

en posant : $\frac{Z}{\Gamma} = b$.

Considérons deux molarités voisines Γ^1 et Γ^2 du mélange. La relation précédente s'écrit :

$$\text{à } \Gamma^1 : \quad \chi^1 = 2(\chi_1^1 + \chi_2^1) \left(\frac{1}{2} - b^1 \right) + 2b^1\chi_c \quad (1)$$

$$\text{à } \Gamma^2 : \quad \chi^2 = 2(\chi_1^2 + \chi_2^2) \left(\frac{1}{2} - kb^1 \right) + 2kb^1a\chi_c \quad (2)$$

où nous avons posé :

$$\frac{\Gamma^2}{\Gamma^1} = a \quad \text{et} \quad \frac{b^2}{b^1} = k.$$

Par élimination de χ_c entre les deux égalités :

$$\chi^2 - ak\chi^1 = (\chi_1^2 + \chi_2^2)(1 - 2kb^1) - (\chi_1^1 + \chi_2^1)(1 - 2b^1)ak,$$

qui peut encore s'écrire :

$$[\chi^2 - (\chi_1^2 + \chi_2^2)] - ak[\chi^1 - (\chi_1^1 + \chi_2^1)] = 2b^1k[a(\chi_1^1 + \chi_2^1) - (\chi_1^2 + \chi_2^2)]. \quad (3)$$

A cette relation entre b^1 et k , il est possible d'en adjoindre une autre basée sur l'identité de la constante de dissociation aux deux molarités :

$$K = \frac{\left(\frac{\Gamma^1}{2} - Z^1\right)^2}{Z^1} = \frac{\left(\frac{\Gamma^2}{2} - Z^2\right)^2}{Z^2}$$

$$K = \frac{\left(\frac{1}{2} - b^1\right)^2}{b^1} \quad (4)$$

Considérons les deux quantités égales :

$$y = \frac{\left(\frac{1}{2} - b^1\right)^2}{b^1} = \frac{a\left(\frac{1}{2} - b^2\right)^2}{b^2} \quad (5)$$

Construisons sur un même graphique les deux courbes :

$$y_1 = \frac{(1/2 - b^1)^2}{b^1} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{a(1/2 - b^2)^2}{b^2}$$

en prenant la même échelle pour b^1 et b^2 .

A chaque valeur de y correspond un couple b^1, b^2 . Nous pourrions donc tracer une courbe $k = \frac{b^2}{b^1}$ en fonction de b^1 . L'intersection de cette courbe $k = f(b^1)$ avec la branche d'hyperbole équilatère qui se déduit de la relation (3) donne les valeurs exactes de b^1 et k . La formule (4) permet de déterminer la constante de dissociation K à partir de b^1 .

Les résultats relatifs au couple $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} - (\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ pour les molarités $M/8, M/12, M/16$ des solutions-mères ont été les suivants :

1) Soit :

$$\Gamma^1 = M/8$$

$$\Gamma^2 = M/12 \quad a = 2/3 \text{ (fig. 11).}$$

Nos mesures effectuées dans un vase de constante $l/s = 2,33 \text{ cm./cm}^2$ ont donné les conductibilités :

$$\begin{array}{lll} \chi^1 = 0,0129 & \chi_1^1 = 0,0030 & \chi_1^2 = 0,01035 \\ \chi^2 = 0,0087 & \chi_1^2 = 0,00205 & \chi_2^2 = 0,0070 \end{array}$$

en mhos cm./cm^2 .

Ces valeurs sont chacune la moyenne d'une dizaine de mesures.
La relation (3) s'écrit :

$$-0,00035 + k \, 0,0003 = -b^1 k \, 0,0003.$$

D'où :

$$k = \frac{0,00035}{0,0003 + b^1 \, 0,0003}.$$

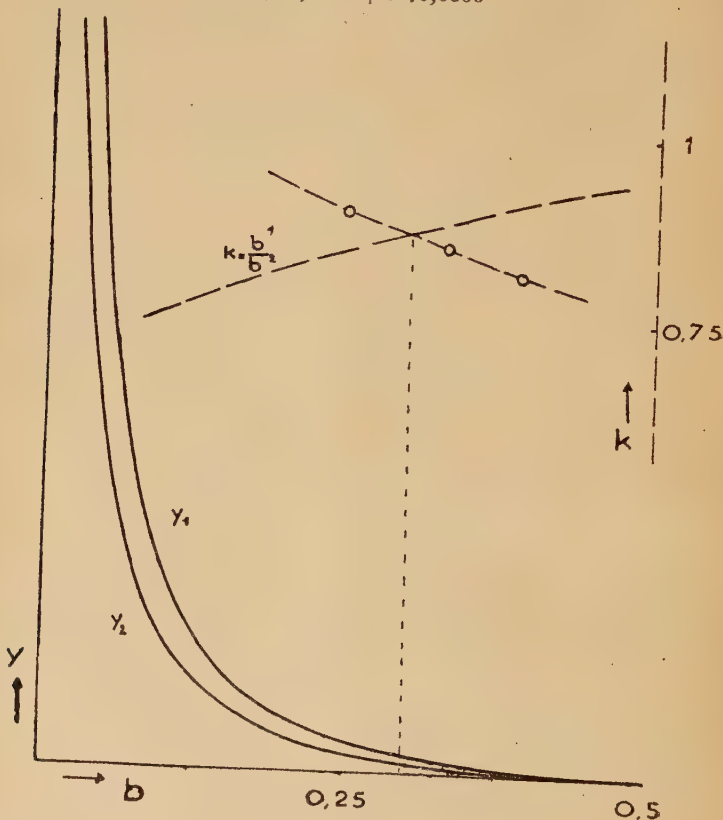


Fig. 11.

L'intersection avec la courbe $k = f(b^1)$ donne :

$$b^1 = 0,30 \quad \text{et} \quad k = 0,895.$$

De la relation (4), on déduit :

$$K = 1/60.$$

2)

$$\Gamma^1 = M/12$$

$$\Gamma^2 = M/16$$

$$a = 3/4 \text{ (fig. 12).}$$

Les mesures conductimétriques effectuées dans les mêmes conditions donnent les valeurs suivantes pour la conductibilité spécifique :

$$\chi^1 = 0,0087$$

$$\chi_1^1 = 0,00205$$

$$\chi_2^2 = 0,0070$$

$$\chi^2 = 0,00665$$

$$\chi_1^2 = 0,0016$$

$$\chi_2^2 = 0,00535.$$

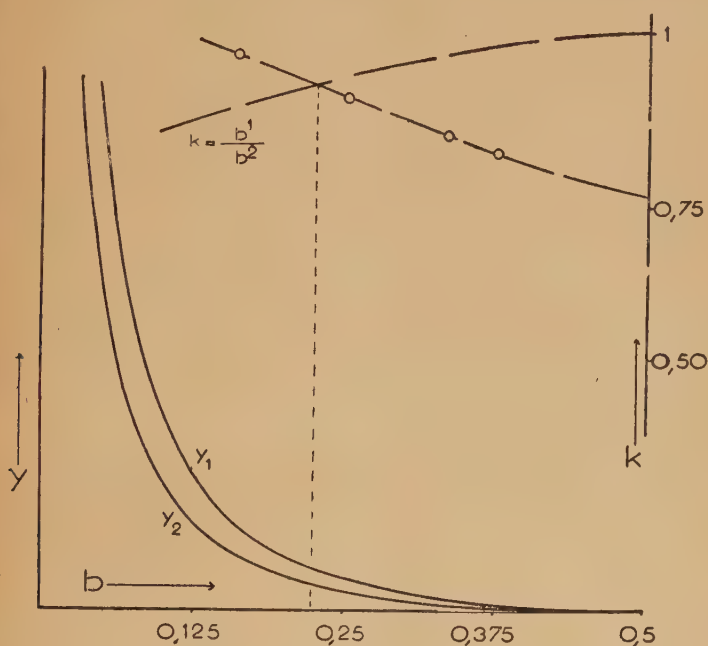


Fig. 12.

L'égalité (3) s'écrit :

$$-0,0003 + k \, 0,000275 = -b^1 k \, 0,0003$$

et :

$$k = \frac{0,0003}{0,000275 + b^1 \, 0,0003}.$$

L'intersection de l'hyperbole représentative et de $k = f(b^1)$ donne :

$$b^1 = 0,225 \quad \text{et} \quad k = 0,89.$$

Ainsi :

$$K = 1/40.$$

Ces valeurs ne sont qu'approximatives. Examinons en effet les deux limites possibles pour K en fonction des erreurs commises dans les deux exemples étudiés. L'erreur de mesure effectuée sur χ est de l'ordre de 0,000025. Nous négligeons l'erreur très faible due à l'emploi d'un procédé de détermination graphique et celle qui résulte du caractère approché des données théoriques de la méthode, qu'il est impossible d'évaluer.

Dans le premier cas :

$$(\Gamma^1 = M/8, \Gamma^2 = M/12) :$$

$$0,20 < b < 0,42 \quad \text{et} \quad 1/500 < K < 0,06.$$

Dans le second :

$$(\Gamma^1 = M/12, \Gamma^2 = M/16) :$$

$$0,11 < b < 0,24 \quad \text{et} \quad 1/150 < K < 0,12.$$

Il n'est pas surprenant dans ces conditions d'approximation que les valeurs conductimétriques trouvées pour la constante de dissociation de $[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Ba}$ diffèrent sensiblement de celles qui résultaient de mesures cryométriques.

Mais la détermination conductimétrique est cependant suffisante pour donner un ordre de grandeur. Elle permet un contrôle des résultats obtenus. Elle est utile aussi lorsque pour des raisons matérielles telles que limites de solubilité, hydrolyse des solutions, apparition d'ions nouveaux à concentration élevée, on est contraint de travailler avec des solutions diluées.

CHAPITRE VII

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS DU TRAVAIL

Notre travail est une contribution à l'étude des solutions aqueuses de complexes minéraux. Il comprend une partie expérimentale et une partie théorique.

1° PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A) Nous avons mis en évidence l'existence, dans les solutions aqueuses de nitrites de mercure II, de cadmium, de plomb, de cuivre et de cobalt II, d'anions complexes contenant l'ion NO_2^- . Ces complexes ont une formule variable selon le métal complexant et la nature du cation en solution.

D'une façon générale, l'ion complexe est moins riche en NO_2^- lorsque ce cation est monovalent et plus riche lorsqu'il est divalent. Il est possible qu'il existe en réalité deux ions en équilibre dans les

solutions, chacun prédominant selon qu'on envisage l'un ou l'autre cas.

Les formules déterminées correspondent en général à celles des solutions aqueuses d'anions autres que NO_2^- . Il existe des ions $[\text{CuCl}_4]^{--}$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CdI}_4]^{--}$, $[\text{CdI}_3]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{--}$, $[\text{Pb}(\text{CN})_4]^{--}$.

La coordinence maxima de 4 est bien celle que laisse prévoir la théorie de Kossel-Magnus pour les métaux divalents. La présence d'une molécule d'eau dans l'ion complexe n'est pas impossible pour les ions apparemment tricoordonnés; elle est exclue pour les autres.

La théorie de Sidjwick, qui suppose que dans les ions complexes la couche électronique extérieure de l'atome central est saturée, est vérifiée pour les ions $[\text{Hg}(\text{NO})_4]^{--}$, $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^{--}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^{--}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{--}$. Elle tend à faire attribuer aux autres anions complexes les formules $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ et $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^-$.

B) Les sels complexes formés sont dans l'ensemble d'autant plus dissociés en leurs constituants simples qu'ils correspondent à des bases plus faibles.

Cette règle est absolument rigoureuse pour les métaux alcalins; la constante de dissociation croît quand on passe du cæsium et du rubidium au potassium, au sodium et au lithium. Les nitrites complexes de lithium se rattachent sans équivoque au groupe des alcalins.

Il n'y a pas de continuité entre le lithium et les alcalinoterreux. Les constantes de ceux-ci se rangent dans l'ordre strict baryum, strontium, calcium; le baryum prédomine plus nettement sur le strontium que le strontium sur le calcium en général.

Une exception est à signaler. Les nitrites complexes de magnésium sont légèrement moins dissociés que les nitrites alcalinoterreux correspondants, alors que, du fait des propriétés électrochimiques du magnésium, ils devraient l'être un peu plus. Ce phénomène indique encore que la structure même du cation intervient dans le degré de dissociation des complexes obtenus. Il pourrait être dû à l'existence en solution d'ions complexes à base de magnésium; ces ions seraient très dissociés, ce qui expliquerait que nos mesures n'aient pu les déceler, mais susceptibles néanmoins de faire croître les écarts cryométriques.

Les constantes de dissociation des nitrites de manganèse, cobalt, nickel et zinc se classent par contre dans l'ordre des pK des bases correspondantes.

L'explication de la règle des acidités est très claire: les nitrites simples entrant dans les combinaisons complexes sont d'autant plus réactifs qu'ils sont plus dissociés; leurs ions NO_2^- sont en effet plus labiles. Dans le cas par exemple d'un sel complexe mercurique, la réaction $(\text{NO}_2)_2\text{Hg} + (\text{NO}_2)_2\text{Me} = [\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}$ est d'autant plus complète que les ions NO_2^- se fixeront plus facilement sur le mer-

cure ; cette condition est remplie en particulier quand $(\text{NO}_2)_2\text{Me}$ est très dissocié.

En raison de l'absence de valeurs précises des pK dans les tables, nos constantes de dissociation peuvent d'ailleurs tenir lieu de véritable échelle de classification pour un certain nombre d'ions métalliques.

C) Les constantes de dissociation sont relativement élevées. Elles expliquent qu'il n'ait pas été possible d'isoler les complexes observés. Les tentatives faites pour les extraire par évaporation lente, à l'aide de solvants organiques (alcool éthylique, acétone, éther, benzène, toluène, dioxane) ou par précipitation avec des réactifs minéraux à cations lourds sont restées infructueuses.

Une faible addition d'hydroxyde de sodium dilué ou d'hydrogène sulfuré les détruit instantanément. L'addition des acides forts est beaucoup moins radicale ; la destruction est conditionnée par la libération de la totalité de l'acide nitreux en solution et l'action de la chaleur. Il se forme sans doute des acides complexes de formules semblables à celles des sels que nous avons étudiés.

D) Les métaux complexants vérifient les règles générales.

Les sels complexes sont d'autant plus stables que le métal complexant est plus électropositif. Les sels cadmiés seuls font exception, avec un degré de dissociation intermédiaire entre celui des sels complexes de mercure et celui des sels correspondants de plomb, alors que le cadmium est plus électronégatif que le cobalt II. Mais la tendance marquée des sels de cadmium à se complexer est bien connue et cette anomalie ne saurait surprendre.

Le pK relatif au métal dissimulé semble favoriser davantage la combinaison. La stabilité du complexe formé est d'autant plus grande que la dissociation ionique du nitrite simple qui lui correspond est plus importante. Sans doute faut-il y voir une preuve de ce que les liaisons entre le métal complexant et les radicaux NO_2^- sont d'un type différent dans le sel simple et le complexe.

Tous nos métaux complexants ont un faible volume atomique ; leur valence est 2.

Le radical NO_2^- est moyennement électronégatif ; il est intermédiaire entre CN^- et Cl^- par exemple. Ses complexes ont en fait une stabilité comprise souvent entre celles des combinaisons cyanurées et chlorées précédentes.

E) Par ailleurs ce travail peut donner une indication sur la structure du radical NO_2^- dans les nitrites lourds étudiés. On sait qu'on admet en général deux structures en équilibre :



la seconde prédominant, selon Pascal (47), dans les nitrites alcalins.

La tendance peu marquée de NO_2^- à rentrer dans un radical complexe fait admettre que nous avons affaire à un dipôle à faible susceptibilité magnétique dans les solutions de nitrites lourds. La structure de ceux-ci répondrait donc probablement à la seconde des deux formules indiquées :



2° PARTIE THÉORIQUE. — A) Dans le cadre de la « méthode des variations continues », nous avons eu recours à deux nouveaux procédés de détermination des constantes de dissociation, basés comme celui de P. Job sur l'utilisation de la loi d'action des masses. Le premier repose sur la comparaison de deux courbes d'écarts en solution équimoléculaire, le second sur l'étude de la forme d'une seule de ces courbes d'écarts. Ces méthodes ont permis de déterminer K avec une bonne précision, sans utiliser les solutions de molarité élevée que l'hydrolyse rend très instables. L'inconvénient des nouveaux procédés est d'exiger une constante de dissociation fixe d'une molarité à l'autre ou le long d'une même courbe d'écarts ; aucune difficulté de cet ordre ne s'est révélée pour les solutions de nitrites utilisées. Nous avons d'ailleurs vérifié la concordance des deux méthodes avec le procédé classique des solutions primitives non équimoléculaires de P. Job dans les cas privilégiés où la comparaison était possible.

B) Nous indiquons un procédé susceptible de permettre la détermination des constantes de deux complexes en présence, pourvu que leurs formules soient connues à l'avance. Nous étudions par ailleurs l'influence de ces constantes sur les écarts obtenus.

C) Il nous a paru intéressant de préciser l'importance des perturbations apportées à la méthode des variations continues par la polymérisation des solutions primitives. Appliquant la relation obtenue au cas des nitrites complexes, nous avons conclu que la précision de nos résultats n'était pratiquement pas influencée par la présence d'autocomplexes.

D) Nous proposons un procédé de détermination des constantes de dissociation des complexes basé sur des données conductimétriques. Cette méthode, qui manque de sensibilité pour des raisons à la fois théoriques et pratiques, nous permet de vérifier l'ordre de grandeur des résultats obtenus. Inversement, elle peut donner une indication sur la constante d'une réaction nouvelle.

TABLEAU

	Hg II	Cd	Pb	Cu
Me I	—	$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_3]^-$	$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^-$	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$
Me II	$[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]^-$	$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^-$

CONSTANTES DE DISSOCIATION

Cations	Hg II	Cd	Pb II	Cu	Co II
Cs	—	—	1,6		
Rb	—	—	1,6	1,7	
K	—	0,5	1,7	2,1	10-15
Na	—	0,8	2,4	2,5	
Li	—	1,4	2,9	3,4	
Ba	0,18	0,53	1,5	1,6	10-15
Sr	0,185	0,55	1,7	1,75	
Ca	0,19	0,55	2,15	1,75	
Mg	0,13	0,43	1,5	1,35	
Mn	0,24	0,75	2,2	2,3	
Co	0,32	1,05	2,8	3	
Ni	0,34	1,65	3,5	5	
Cd	(1,6)	—	—	—	
Zn	0,37	3,05	4,5	8	
Pb	2,5	6,5	—	—	
Cu	(2,5)	10	—	—	

BIBLIOGRAPHIE

1. RAY et DHAR. — *J. Chem. Soc.*, 1918, **401**, 965.
2. RAY et MUKHERJÉE. — *J. Chem. Soc. Proc.*, **26**, 173.
3. SHERILL. — *Z. Physik. Chem.*, 1903, **43**, 735.
4. RAY. — *J. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 664.
5. FISCHER. — *Ann. Physik. Chem.*, 1847, **74**.
6. HAMPE. — *Ann. Pharm.*, 1863, **125**, 339.
7. CHILESOTTI. — *R. Accad. Lincei*, 1908, **17** I et II.
8. LANG. — *Jahresb.*, 1862, 162.
9. JAMIESON. — *Amer. Chem. J.*, 1907, **38**, 614.
10. RAY et DHAR. — *J. Soc. London*, 1913, **103**, 10.
11. KURTENAKER. — *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 204.
12. FOCK. — *Z. krist.*, 1889, **17**, 189.
13. EPHRAÏM. — *Helv. chim. Acta*, 1923, **6**, 920.
14. KOSSIAKOV et SICKMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 442.
15. GALLAIS et VIVES. — *B. Soc. Chim.*, 1948, **5**, 6.
16. URBAIN et JOB. — *Soc. chim.-phys.*, 11 juin 1913.
17. URBAIN et CORNEC. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 215.
18. P. JOB. — *C. R.*, 1925, **180**, 928; *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 113.
19. E. DARMOIS. — *J. Phys. et Rad.*, 1944, **8**, 5.
20. S. DUBOIS. — *Ann. Chim.*, 1949 [12], **4**, 548.
21. M. E. RUMPF. — *Ann. Chim.*, 1937 [11], **8**, 456.
22. A. CHRÉTIEN et EICH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1102.
23. R. H. MULLER. — *Industr. and engin. Chem.*, 1935 [7], **4**, 224.
24. CHÉNEVEAU. — *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **12**, 216.
25. FÉRY. — *C. R.*, 1892, **115**, 1309.
26. CORNEC. — *Ann. Chim. Phys.*, 1913, **30**, 77.
27. SPACU et POPPER. — *Bull. Soc. Chim. Cluj.*, 1934, **7**, 400.
28. ASMUS et REICH. — *Ang. Chem.*, 1949, **5**.
29. URBAIN et CORNEC. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 131.
30. CORNEC et COULERU. — *Thèse Strasbourg*, 1923.
31. MOULIN. — *J. Chim. Phys.*, 1910, **8**, 301.
32. H. J. MULLER. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 143.
33. LÖWENHERZ. — *Z. phys. Chem.*, 1895, **18**, 71.
34. LIVINGSTON, MORGAN, BENSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1168.
35. LIVINGSTON, MORGAN, OWEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1439.
36. E. DARMOIS et PERRIN. — *C. R.*, 1923, **177**, 762.
37. PIERRET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926 [4], **39**, 590.
38. E. DARMOIS et CESSAG. — *C. R.*, 1930, **191**, 1091.

39. E. DARMOIS et CHALIN. — *C. R.*, 1932, **195**, 786.
40. Y. DOUCET. — *J. Phys. et Radium*, 1943, **4**.
41. A. CHRÉTIEN et P. HAGENMULLER. — *C. R.*, 1948, **227**, 1038.
41 bis. FONG CHE TCHUEN. — *Thèse d'Université Paris*, 1938. Laboratoire P. Job.
42. J. HEUBEL. — *Ann. Chim.*, 1949 [12], **4**, 699.
43. A. CHRÉTIEN et Y. LONGI. — *C. R.*, 1943 [2], **217**, 504.
44. SIDJWICK. — *J. Chem. Ind.*, 1927, **46**, 799.
45. H. J. MULLER. — *Ann. Chim.*, 1937, **7**, 198.
46. LORENZ. — *Z. anorg. Chem.*, 1916, **95**, 340.
47. PASCAL. — *Recherches inédites*.
-

(Laboratoire du Prof. CHRÉTIEN. Chimie M. P. C. Paris).

PRÉPARATION DES ACIDES
N(AMINOALCOYLE) AMINOUNDÉCANOÏQUES;
DES NN'[DI ω (CARBOXYDÉCYL)]
POLYÉTHYLÈNEDIAMINES ET DES POLYMÈRES
QUI EN DÉRIVENT

Par S. Z. SZEWCZYK

INTRODUCTION

A la suite de la découverte des superpolyamides par Carothers (1) et ses collaborateurs (1'), les recherches sur les polyamides se sont considérablement développées dans les pays industriels des deux continents.

Aux Etats-Unis, l'attention de l'industrie s'est fixée sur les produits de condensation de diacides avec des diamines.

En Allemagne, la contribution originale a résidé dans l'emploi des polymères d'acide aminocaproïque. En France, jusqu'à maintenant, l'industrie a préparé des superpolyamides suivant la technique américaine et a utilisé aussi les polymères de l'acide aminocaproïque; plus récemment, la fabrication de l'acide aminoundécanoïque et de son polymère était mise au point (35) (25').

Les travaux scientifiques sur la préparation des polyamides et plus spécialement les études sur la structure et sur les relations entre structure et propriétés sont de plus en plus nombreuses. Nous citerons

en particulier ceux de Baker et Fuller sur la microstructure révélée par les spectres de rayons X (4) (2), ceux de Champetier et Chevenard (3) sur la relation entre la microstructure et la déformation plastique et élastique, les études de Champetier et Aelion sur l'influence de la N-méthylation sur les réseaux cristallins (2'), celles de Staudinger et ses collaborateurs (5) (5'), Mathies (6), de Fuos et Mead, Nichols (7) et Taylor (8) sur la macrostructure par les méthodes physico-chimiques (26) (8').

Dans le présent travail nous avons étudié des aminoacides complexes des types : $\text{NH}_2 - [\text{CH}_2]_m - \text{NH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ et $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_m - \text{N}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ renfermant d'un groupe amine secondaire intercalé dans l'enchaînement des groupes méthyléniques.

Nous avons préparé ces diaminomonoacides par réaction entre diamines aliphatiques du type : $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$ avec des acides halogénés en limitant notre investigation sur composés formés à partir des tétra, hexa, hepta, et octométhylènediamines d'une part et des acides bromo-10 et 11 undécanoïques d'autre part.

Nous avons examiné l'influence de la fonction amine secondaire sur la polycondensation de ces aminoacides et étudié les polymères qui en résultent.

Nous avons par ailleurs préparé et examiné des diaminoacides des types :



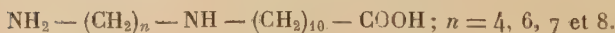
et :



formés à partir des mêmes matières premières.

PREMIÈRE PARTIE

A. — Préparation et propriétés des diaminomonoacides :



Ces produits peuvent être dénommés comme suite : l'acide diaza-1.6 octodécanoïque; diaza-1.7 nonadécanoïque; diaza-1.8 eïcosanoïque et diaza-1.9 uneicosanoïque ou les acides : N(aminoalcoyle) aminoundécanoïques.

B. — Diaminodiacides :



dénommés :

Acide diaza-12.17 eïcosaotadicarbanoïque-1.28.

Acide diaza-12.19 triacontadicarbanoïque-1.30.

Acide diaza-12.20 triacontaunadicarbanoïque-1.31.

Acide diaza-12 21 triacontaduadicarbanoïque-1.32, ou les acides NN'[di- ω (carboxyundécyl)] polyméthylènediamines.

Les aminoacides et les diacides renfermant des fonctions amine secondaires intercalées dans la chaîne méthylénique n'ont fait jusqu'ici l'objet que d'une seule mention dans un brevet de Carothers qui concerne, entre autres, les polymères résultant de la condensation de triamines avec des diacides et de diamines avec des triacides. Carothers signale que la fonction amine intercalée entre les groupes méthyléniques provoque la formation d'un réseau tridimensionnel, ce qui se manifeste à l'échelle macroscopique par le phénomène de thermdurcissement.

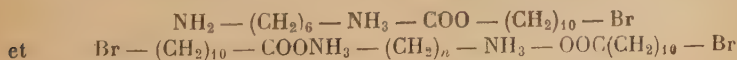
Nous n'avons trouvé dans la littérature chimique aucune documentation précise sur la condensation des diamines aliphatiques avec les dérivés halogénés d'acides gras à longue chaîne, par contre l'action des monoamines sur ces acides halogénés a été décrite fréquemment; elle fait l'objet au cours des dernières années de travaux de Flaschen-trager et Halle (11) (19) (20) et de Loutz (38).

Notre étude a montré toutefois que les résultats de ces auteurs ne sont pas transposables dans leur ensemble dans le cas des diamines (38).

Nous avons utilisé des diamines préparées à Ludwigshafen par hydrogénation de dinitriles et purification par fractionnement sous vide. Les acides bromo-10 et bromo-11 undécanoïques nous ont été fournis à l'état brut par la Société « Organico ».

L'acide bromo-11 undécanoïque a été purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; à l'état pur il se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 50°. L'acide bromo-10 undécanoïque est liquide à température ordinaire, il a été purifié par distillation sous pression réduite.

En introduisant du bromoacide, produit insoluble dans l'eau, dans une solution aqueuse de diamine on constate qu'il se dissout jusqu'à une teneur de 2 mol. pour 1 mol. de diamine par suite de la formation de deux sels :



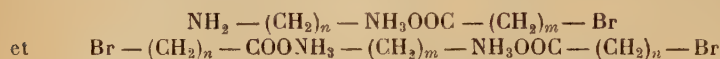
Si on examine le comportement d'une de ces solutions aqueuses de diamine et de bromo-acide, faite en proportion équimoléculaire, on constate après quelques heures, à température ordinaire, l'apparition d'un précipité de diaminoacide : $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ dont la quantité va en croissant en même temps que la présence dans le liquide de mono et de dibromohydrate de diamine, respectivement : $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3\text{Br}$ et $\text{BrNH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3\text{Br}$.

Si cette solution équimoléculaire est chauffée, la formation de diaminoacides est plus rapide et il apparaît simultanément des diaminodiacides : $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

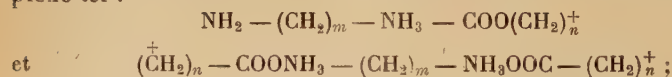
Quelles que soient les conditions de température, il n'y a pas plus de 25 o/o de bromoacide transformé en diaminoacide et diaminodiacide ; 75 o/o de bromoacide peuvent être récupérés en fin de réaction et on ne trouve pas trace d'oxyacide ou de polyester qui résulterait d'une hydrolyse éventuelle de l'acide bromé suivant le schéma : $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{OH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH} + \text{HBr}$.

Lorsque les proportions respectives de diamine et de bromoacide sont modifiées, on constate que les meilleurs résultats quant à la transformation du bromoacide, sont obtenus pour 2 mol. de diamine et 1 mol. de bromoacide ; il y a dans ces conditions transformation de 40 o/o de bromoacide.

Nous pouvons interpréter ces résultats de la manière suivante : les deux sels d'ammonium :



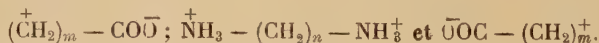
formés immédiatement lors du passage du bromoacide en phase liquide se dissocient avec formation d'anion Br et de cation complexe tel :



ces cations sont eux-mêmes ionisés en :

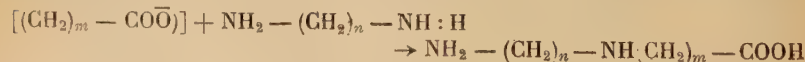


respectivement :



Les ions ammonium s'unissent à l'ion Br pour former les mono et dibromhydrates.

Quant aux ions instables de la forme $[-\text{COO}(\text{CH}_2)_{2m}^+]$ ils sont susceptibles de réagir avec la diamine basique, pour former le diamino-monoacide et le diaminodiacide :



CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Nous avons cherché à déterminer les conditions optima de formation de chacun des diaminoacides préparés à partir des quatre diamines et des deux acides bromés précités, mais notre étude fondamentale a été faite sur le diaminoacide formé à partir d'hexaméthylènediamine et d'acide bromo-11 undécanoïque.

Cette étude, donc, comporte une série d'essais au cours desquels nous avons fait varier les proportions respectives de diamines et d'acides bromés, la température opératoire, les concentrations de ces produits, la nature du solvant.

Dans les solutions aqueuses ont été faits la plupart des essais ; les réactions ont été suivies en analysant les prélèvements de la manière suivante : la prise de liquide est, si cela est nécessaire, ramenée à température ordinaire ; on épuise l'acide bromo-undécanoïque par l'éther dans lequel il se dissout bien à froid, tandis que la diamine, le bromhydrate de diamine et tous autres produits formés y sont insolubles.

Après l'élimination de l'acide bromé, la solution aqueuse est évaporée à sec, sous vide. Le résidu est traité par l'alcool absolu à la température de 50 à 60°. Les bromhydrates de diamine cristallisent au refroidissement dès 40° et sont essorés, seuls les aminoacides restent en solution.

On chasse l'alcool par évaporation. Le nouveau résidu est repris par une petite quantité d'eau où le diaminoacide se dissout, alors que le diaminodiacide reste sous la forme d'une huile brune à la surface de la solution aqueuse. Par refroidissement cette dernière se solidifie vers 70° sur les parois du tube. On décante la solution résiduelle où le diaminoacide cristallise à froid. La partie solide qui restait dans le tube est reprise par l'alcool, ou est pesée directement après séchage.

On peut isoler le diaminodiacide plus rapidement par action de l'acide chlorhydrique qui le précipite de la solution primitive.

Les premiers essais ont été effectués en faisant varier les proportions relatives d'hexaméthylènediamine et d'acide bromo-11 undécanoïque en solution aqueuse à 100°.

Pour 1 molécule de diamine et 1 molécule d'ac. bromé : rendement en diamino-mono et diacide = 25 o/o ;

Pour 2 molécules de diamine et 1 molécule d'ac. bromé : rendement en diamino-amino et diacide = 35 o/o ;

Pour 3 molécules de diamine et 1 molécule d'ac. bromé : rendement 35 o/o.

La proportion de deux molécules de diamine et une molécule d'acide bromé, étant la plus avantageuse a été retenue dans les autres essais.

Nous avons examiné ensuite l'influence de la température sur la vitesse de formation de diaminoacide au cours de six essais qui nous ont conduits à des rendements sensiblement identiques :

TABLEAU I

T°	20	60	70	80	90	100
Temps en heures . . .	60	12	9	5	3	2

L'élévation de la température dans le cas de l'hexaméthylènediamine favorise aussi la formation de diaminodiacide comme le montre le tableau n° II où sont indiqués des rendements après 5 heures de chauffage.

TABLEAU II

T° . . .	20	50	60	70	80	90	100
o/o . . .	0,0	0,3	0,8	1,4	1,8	2,1	3,2

Nous avons constaté que les rendements en diaminomonoacides en fonction de la température varient considérablement avec la nature de la diamine mise en œuvre, toutes autres conditions étant identiques :

TABLEAU III

T°	Rendement			
	Tétra	Hexa	Hepta	Octo
20	17	22	32	44
40	24	28	45	23
60	34	38	42	17
80	39	30	35	5
100	40	27	23	1

Ces résultats peuvent être présentés un peu différemment en fonction du nombre de carbones des diamines (voir tableau IV).

TABLEAU IV

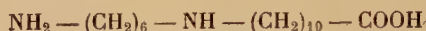
Nombre de CH ₂ . .	4	6	7	8
Température . . .	80	60	40	20

Dans l'étude de l'influence des concentrations, nous avons constaté que le rendement en diaminoacide croît jusqu'à certaines concentrations, puis reste constant vraisemblablement par le fait qu'il s'agit de réactions ioniques qui s'effectuent dans des mauvaises conditions à haute concentration (voir tableau n° V).

TABLEAU V

Concentration o/o. .	3,75	7,4	15	27	30	50
Rendement o/o . .	20	30	33	40	44	44

Nous avons examiné l'influence du solvant sur la réaction entre hexaméthylènediamine et bromoacide en remplaçant l'eau par des alcools aliphatiques : méthanol, éthanol, propanol, butanol et pentanol normal. Dans tous les cas nous avons isolé une quantité infime du produit de formule :



et une quantité relativement plus importante du produit de formule :



ce qui indique que la formation du diaminodiacide est favorisée par milieu alcoolique. Le tableau VI présente l'ensemble de ces essais effectués sur 2 g. d'acide bromo-11 undécanoïque.

TABLEAU VI

Alcool	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol	Pentanol
Monoacide . .	0,32	0,3	0,28	0,2	0,17
Rendement. .	15 o/o	13 o/o	12,7 o/o	9 o/o	8 o/o
Diacide . . .	0,2	0,2	0,3	0,2	0,15
Rendement. .	7,5 o/o	7,5 o/o	6,2 o/o	7,5 o/o	5,12

Les alcools aliphatiques ne favorisent donc pas la formation d'acides aminés à cause de la faible dissociation des corps réagissant dans l'alcool utilisé comme solvant non polaire.

En employant le dioxane comme solvant on est arrivé à améliorer le rendement en diaminomono et diacides jusqu'à 46 o/o. Le diaminodiacide en particulier se forme en proportion de l'ordre de 20 o/o et nous avons retenu ce fait pour la préparation de ces produits.

En milieu de pyridine les rendements ne sont pas meilleurs qu'en solution aqueuse.

Nous avons essayé également de changer l'ordre d'addition de produits réagissants en faisant couler une solution alcoolique d'acide bromé d'une ampoule à brome, goutte à goutte dans une solution aqueuse de diamine, avec agitation mécanique et chauffage. Nous avons supposé que l'acide bromé en présence d'un grand excès de diamine doit réagir plus complètement. Après l'écoulement qui a duré 4 heures (2 g. d'acide) le contenu a été chauffé à 60 o/o 4 heures de plus et abandonné pour la nuit. Le rendement restait le même.

Nous avons fait suivre cette série d'essais par des expériences où nous avons cherché à faciliter la condensation entre diamines et bromoacides par adjonction d'alcalis minéraux qui empêchent la formation des sels entre diamines et acide bromé, des bromhydrates de diamines et facilitent l'élimination d'acide bromhydrique entre diamines et acide bromé.

Nous avons mis en jeu, tout d'abord, deux molécules de diamine pour 1 molécule d'acide bromé, avec de la soude caustique en quantité suffisante pour neutraliser une molécule d'acide bromhydrique, et nous avons constaté que le rendement en diaminomonoacide a été ainsi porté à 50 o/o du rendement théorique.

Comme on aurait pu admettre que la soude caustique hydrolyse l'acide bromo-undécanoïque avant qu'il entre en réaction avec la diamine, nous avons recherché dans les eaux-mères l'acide ω -hydroxy-undécanoïque. Or ce composé ne s'y trouve pas dans nos conditions opératoires. Le mécanisme de réaction semble être le suivant : l'acide bromé est transformé en sel de sodium dont la condensation avec la diamine est facilitée par la présence de diamine en excès ; dès qu'il apparaît du diaminoacide, il y a hydrolyse du sel de sodium et formation de bromure de sodium aux dépens du bromhydrate de diamine déjà formé.

L'hydroxyde d'argent humide agit comme la soude caustique et conduit à un rendement en diaminoacide de l'ordre de 50 o/o, et la formation d'acide ω -oxyundécanoïque à 20 c/o.

Par contre, nous avons obtenu des résultats plus satisfaisants avec la potasse caustique. A partir de 2 g. (1/132 de molécule) d'acide bromo-11 undécanoïque condensées avec 1,7 g. (1/66 de molécule) d'hexaméthylènediamine à la concentration de 30 o/o et à la température de 60° pendant 7 heures et reposé pendant la nuit, nous avons pu isoler 2,8 g. de diaminomonoacide, c'est-à-dire 76 o/o de la quantité théorique et 10 o/o de diaminodiacyde.

L'analyse de la liqueur mère a décelé la présence de KBr en quantité correspondant exactement aux diaminomono et diacyde formés.

La condensation en présence de potasse caustique constitue donc le mode opératoire le plus favorable pour la préparation des diaminomonoacides qui nous intéressent ; c'est cette technique que nous avons appliquée aux autres diamines ; elle donne les résultats suivants :

Tétraméthylènediamine, rendement de 60 o/o.

Heptaméthylènediamine, rendement de 80 o/o.

Octaméthylènediamine, rendement de 30 o/o ;

en opérant à température ordinaire pendant 48 heures avec cette dernière.

La condensation à chaud conduit dans ce cas au diaminodiacyde :



fondant à 128°.

Nous nous sommes aperçus dans tous les cas que la condensation continue dans les eaux mères où se déposent à la longue à froid de nouvelles quantités de diaminomonoacide.

Tous ces diaminomonoacides sont peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau chaude; ils peuvent donc être recristallisés de leurs solutions aqueuses.

Nous les avons décolorés au noir animal qui agit très efficacement.

La solubilité dans l'eau à l'ébullition diminue avec l'accroissement du poids moléculaire de la diamine composante. Les mesures de la solubilité sont présentées dans le tableau ci-après :

TABLEAU VII

Produits	Tétra	Hexa	Hepta	Octa
A chaud 20° . . .	132 g./l.	120 g./l.	78 g./l.	18 g./l.
A froid	2 g./l.	1,5 g./l.	1,2 g./l.	0,08 g./l.

Il apparaît que la purification par cristallisation dans l'eau du dérivé de l'octométhylènediamine n'est pas très favorable, c'est pourquoi nous avons employé comme solvant l'alcool éthylique dans lequel il est très soluble à chaud.

La solubilité dans l'alcool éthylique à 96 o/o de nos divers diaminomonoacides augmente dans le même sens que le poids moléculaire de la diamine composante.

Le tableau VIII indique la solubilité en fonction de la longueur de la chaîne de la diamine composante dans l'alcool, à température ordinaire et dans l'alcool à l'ébullition.

TABLEAU VIII

Produits	Tétra	Hexa	Hepta	Octa
A chaud	90 g./l.	115 g./l.	125 g./l.	136 g./l.
A 20°	0,8 g./l.	1 g./l.	1,3 g./l.	2,2 g./l.

La solubilité des diaminomonoacides dans des solvants comme l'éther, le benzène, le chloroforme, est pratiquement nulle.

A l'état pur, ils se présentent sous la forme de microcristaux blancs

très adhésifs, leurs points de fusion s'élèvent avec le poids moléculaire de la diamine correspondante jusqu'à l'heptaméthylènediamine; le dérivé de l'octométhylène diamine par l'acide diaza 1,8 octadécanoïque contre un point de fusion plus bas que celui de l'homologue inférieur. Le tableau IX indique ces points de fusion au bloc Maquenne avec thermomètre corrigé.

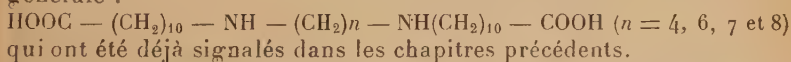
TABLEAU IX

Produits	Tétra	Hexa	Hepta	Octa
Point de fusion.	136°	149°	154°	146°

B. — DIAMINO-DIACIDES OU DIAMINES SYMÉTRIQUES BISUBSTITUÉS



Nous présenterons dans ce chapitre l'étude sur des corps de formule générale :



qui ont été déjà signalés dans les chapitres précédents.

Nous avons vu qu'ils se forment au cours de la préparation des diamines mono-acides, avec un rendement moyen de 3 à 6 o/o, suivant le poids moléculaire de la diamine condensée, et nous avons indiqué leur mode d'isolement basé sur leur insolubilité complète dans l'eau et dans l'éther. Leurs solvants sont les alcools méthyliques et éthyliques; mais les alcools supérieurs les dissolvent mal. Les diaminodiacides se séparent facilement des diaminomonoacides grâce à leur solubilité à froid en milieu alcalin où les monoacides ne sont pas solubles.

Ce sont des corps blanchâtres, d'odeur spécifique, rappelant celle des pommes pourries, et saveur amère; ils sont difficiles à obtenir à l'état cristallisé à partir de leur solution alcoolique, où ils forment une solution jaunâtre, gluante. Dérivé de tétraméthylènediamine. F = 85°; de hexa F = 92°; de hepta F = 109°; de octo F = 128°.

Nous avons cherché à obtenir sélectivement les diaminodiacides lors de la condensation entre diamines et diacides et nous avons été amenés ainsi à faire varier les proportions respectives de ces matières, ainsi que leurs concentrations et la nature du solvant.

Dans l'eau, en présence de potasse caustique 2 molécules par molécule de diamine mise en œuvre donnent des rendements bas; nos meilleurs résultats ont été obtenus en employant 1 molécule

d'acide bromé pour 2/3 de molécule de diamine. Le rendement est de l'ordre de 40 o/o par rapport à l'acide bromé. Pour 1 molécule de diamine et 1 molécule d'acide bromé, rendement 15 o/o ; pour 2 molécules de diamine et 1 molécule d'acide bromé, 30 o/o ; le diacide dans ces réactions précipite au fur et à mesure que l'alcalinité du milieu décroît.

Nous avons remplacé l'eau par divers solvants et nous avons atteint un rendement de 55 o/o en diacide, en opérant en milieu de dioxane à l'ébullition avec les proportions de diamine, d'acide bromé et de potasse caustique qui donnent les meilleurs résultats en solution aqueuse ; il se forme, par ailleurs, dans ces conditions, de petites quantités de l'ordre de 2 o/o du monoacide.

Le diacide formé est facile à isoler du dioxane dans lequel il est pratiquement insoluble à chaud.

C. — DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES. — Nous avons effectué une série de dosages d'azote par la méthode de Dumas et de carbone hydrogène, afin d'établir les proportions de ces trois éléments dans les composés obtenus.

Le tableau X présente l'ensemble des cas analysés pour les 4 diaminomonoacides.

TABLEAU X

	N	C	H	N	C	H
Dérivé de tétraméthylène-diamine $C_{15}H_{32}N_2O_2$	10,29	66,17	11,89	10,3	66,2	11,81
Dérivé de l'hexaméthylène-diamine $C_{17}H_{36}N_2O_2$	9,3	67,9	12,05	10,0	68,0	12,09
Dérivé de l'heptaméthylène-diamine $C_{18}H_{38}N_2O_2$	8,91	68,79	12,19	8,98	68,71	12,3
Dérivé d'octométhylène-diamine $C_{19}H_{40}N_2O_2$	8,53	69,53	12,2	8,61	69,51	12,19
	Calculé			Trouvé		

Les poids moléculaires ont été ensuite déterminés pour les 4 aminoacides par cryoscopie dans les camphres dans lesquels ils sont solubles (39), en nous servant du thermomètre de précision à 1/20 de degré.

Les résultats sont présentés sur le tableau II, les poids moléculaires ont été calculés d'après la formule :

$$M = \frac{40\,000a}{b \cdot D} \quad (39)$$

où a = poids du produit, b = poids du camphre, D = dépression du point de fusion du mélange.

Ces résultats ont été confirmés par dosage volumétrique, au moyen d'acide chlorhydrique 1/10 N, en présence du phénol ou thymol-phtaléine.

TABLEAU XI

Produit	a	b	D	Poids trouvé	Poids calculé	Erreur
Tétra	0,032	0,2238	22°	260	282	12
Hexa	0,0342	0,302	16°	285	300,17	15,17
Hepta	0,0166	0,0922	24°	300	314,28	14,28
Octo	0,024	0,1666	18°	220	228,2	8,2

Le dosage a été effectué sur des prises de 10 cm³ de solution aqueuse N/10 de diaminoacide de 70 à 80°, étant donné que la solubilité des produits est très restreinte à froid.

Les poids moléculaires calculés par ce procédé pour le dérivé de tétraméthylènediamine est 271, ce qui est en accord parfait avec le poids calculé théoriquement 272.

Le fait qu'un seul groupe amine (primaire) entre en réaction quantitativement avec l'acide chlorhydrique est à signaler.

Le dosage répété avec d'autres aminoacides de cette série a confirmé les poids moléculaires déjà déterminés, de façon moins précise, par la cryoscopie; à savoir, pour les acides tétra : 272,15; hexa : 300,16; hepta : 314,18 et octo 328,19.

Le groupe carboxyle de ces aminoacides est fortement masqué par la présence de deux groupes amines, dans la même molécule, de telle sorte qu'on n'arrive pas à le mettre quantitativement en évidence, même par blocage du groupement amine par le formol (40) suivant la méthode de Sørensen qui permet de doser l'acidité extrêmement faible des aminoacides.

En vue de démontrer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur l'acidité de nos diaminomonoacides, nous leur avons appliqué la méthode potentiométrique.

Nous avons utilisé l'appareil Jouan avec électrodes au calomel, en forme de baguettes plongées dans une solution saturée de ClK, placée elle-même dans un tube étiré en un capillaire communiquant avec la solution à doser. La seconde électrode est une boule de verre très mince. Une pile de Weston sert de pile étalon. On peut déterminer à l'aide de cet appareil le pH avec une exactitude du 1/100 d'unité.

Nous avons dosé la solution N/10 de nos diaminoacides, en présence de formol neutralisé par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1/5 N (40).

Nous avons constaté l'acidité extrêmement faible de ces acides, mais la différence entre eux n'a pu être saisie. L'influence de la longueur de la chaîne méthylénique est inférieure à 1/100 unité $p\text{H}$, ce qui dépasse les possibilités de cet appareil.

Le dosage du groupe amine par l'acide chlorhydrique 1/10 N donne des résultats plus nets.

Nous avons constaté d'abord des $p\text{H}$ différents pour différents aminoacides, puis les courbes de dosage de neutralisation ont une allure différente, on a donc déterminé l'influence de l'éloignement du groupe amine primaire sur l'alcalinité de chaque aminoacide.

L'ensemble d'une série de dosages est présenté par le diagramme XII.

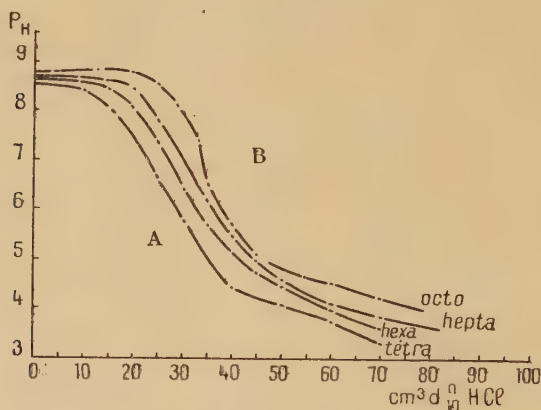


Diagramme XII.

On a dosé chaque fois 100 cm^3 de la solution 1/10 N d'un aminoacide à la température de 80°.

La courbe A-B, qui passe par les points d'inflexion des courbes de neutralisation est une courbe qui représente l'alcalinité en fonction de l'éloignement du groupement NH_2 , par rapport au groupement carboxyle.

Quant aux diamines bisubstituées par le résidu carboxyundécyclique le dosage ne donne pas de résultats aussi nets, car ils sont presque neutres en raison de la présence de deux groupes amines et deux groupes carboxyles dans la même molécule.

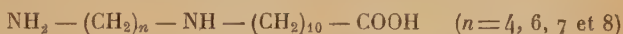
Pour déterminer les poids moléculaires, nous avons effectué une série d'analyses qui sont présentées dans le tableau XIII, ainsi que les poids moléculaires déterminés par cryoscopie dans le camphre.

TABLEAU XIII

	Calculé			Trouvé			Poids moléculaire	
	C	H	N	C	H	N	Calculé	Trouvé
$C_{26}H_{62}N_2O_4$ Tétra . .	68,38	11,47	6,13	68,41	11,51	6,15	456,61	442,3
$C_{28}H_{66}N_2O_4$ Hexa . .	69,91	11,63	6,74	69,6	11,68	6,6	484,7	470,0
$C_{29}H_{68}N_2O_4$ Hepta . .	69,83	11,72	5,61	69,8	11,7	5,68	490,75	480,2
$C_{30}H_{60}N_2O_4$ Octo. . .	70,26	11,78	5,46	70,31	11,8	5,5	512,2	495,3

E. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES DIAMINOMONOACIDES. — Nous avons déjà présenté dans les chapitres précédents quelques-unes des propriétés chimiques de ces aminoacides, l'acidité et l'alcalinité et les propriétés physiques comme la solubilité dans l'eau et dans l'alcool à chaud et à froid, ainsi que les points de fusion.

Les diaminomonoacides de formule générale :



sont solubles à froid dans les acides forts, minéraux, dilués ou concentrés, par suite de la présence de deux groupes amines dans leur molécule.

Avec les hydracides halogènes, ils forment des halogènes hydratés qui ont des points de fusion plus bas que les produits initiaux ; à savoir : pour les chlorhydrates, tétra : 105° ; hexa : 130° ; hepta : 160° ; et octo : 120° .

Ils sont solubles dans les acides organiques de la série aliphatique, formique et acétique et à chaud dans les acides propionique et butyrique.

Leur acidité est très faible ; le pH dans le cas du blocage des groupes amines par le formol en solution normale ne dépasse pas 6,8. Il est plus faible que celui des acides gras ayant le même nombre d'atomes de carbone dans leur chaîne.

Ils ne déplacent pas le gaz carbonique du bicarbonate de soude ; leur acidité est plus faible que celle de l'acide amino-11 undécanoïque.

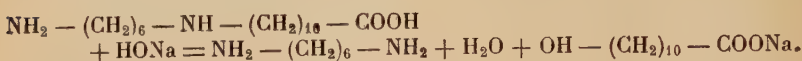
Dans les alcalis forts, ils ne sont solubles qu'à chaud ; la dissolution s'opère par chauffage pendant quelques minutes, leur solubilité est très restreinte.

Cette double solubilité dans les acides et dans les alcalis marque le caractère emphotère de ces aminoacides.

Les alcalis forts donnent avec eux des sels blancs ciréux, rappelant le savon. Ces sels isolés se dissolvent dans l'eau en moussant comme le savon et s'hydrolysent en redonnant le produit initial.

Les sels sodés ont leur point de fusion de 60°-70° plus bas que les produits initiaux.

Le chauffage prolongé dans l'alcali à 30 o/o provoque dans le cas de dérivé d'hexaméthylènediamine, une scission restreinte de l'acide aminé, d'après la réaction :



On a réussi à isoler d'un mélange d'amino et oxyacide un peu de ce dernier, grâce à une différence de solubilité dans l'eau ; il a un point de fusion d'environ 73°.

Les aminoacides donnent les réactions caractéristiques des amines primaires et secondaires ; à savoir :

1° En solution alcaline en présence du chloroforme, ils dégagent une odeur caractéristique de carbylamine (isonitrile) ;

2° Avec l'anhydride acétique, ils donnent les dérivés acétylés de point de fusion différent de celui des produits initiaux (133° pour hexa) ;

3° Avec le 1, 3, 5, trinitrobenzène, ils forment des combinaisons moléculaires cristallines ;

4° L'acide nitreux réagit sur la fonction amine secondaire, pour donner des dérivés nitrosés stables de $F = 50^\circ$ (hexa) et sur la fonction amine primaire pour donner finalement un groupe hydroxy.

Les dérivés nitrosés ainsi obtenus donnent à leur tour une coloration rouge très caractéristique avec H_2SO_4 + phénol, en solution concentrée de OHNa (la réaction de Libermann).

Les composés de la seconde série ou diaminodiacides se comportent différemment ; à savoir :

Ils sont solubles dans les alcalis forts à froid avec une coloration brun clair. On peut isoler de ces solutions les sels sodés qui sont hydrolysables. Ceci prouve une acidité plus accentuée de ces composés.

Ils sont par contre précipitables par les acides minéraux forts et par les homologues inférieurs des acides organiques aliphatiques.

Ils sont complètement insolubles dans l'eau à chaud et à froid, ils rappellent les acides gras supérieurs.

Ils ne donnent aucune réaction caractéristique des amines primaires ; au contraire, ils donnent les réactions très nettes des amines secondaires. Par exemple, avec l'acide nitreux, ils ne donnent pas de dégagement d'azote ni de dérivé hydroxylé, ce qui a lieu dans les cas des aminoacides précédents, mais ils forment des dérivés nitrosés de $F = 60^\circ$ pour hexa, qui donnent une coloration bleue caractéristique par la réaction de Libermann.

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS C-MÉTHYLÉS
ET N-MÉTHYLÉS

A. — DÉRIVÉS C-MÉTHYLÉS. — Il s'agit de composés obtenus par condensation de diamine avec l'acide bromo-10-undécanoïque; notre étude a porté sur les dérivés de la tétra et de l'hexaméthylènediamine; elle a été conduite en tenant compte des résultats obtenus dans le cas de dérivés de l'acide bromo-11 undécanoïque, quant au rendement en diamino-acide.

Partie expérimentale. — 26,5 g. (1/10 de molécule) d'acide bromo-10 undécanoïque purifié ont été condensés avec 23,3 g. (2/10 de molécule) d'hexaméthylènediamine en présence de 5,6 g. de KOH (1/10 de molécule) et 50 cm³ d'eau.

La réaction a duré 40 heures sous pression à la température de 140°; nous avons isolé 9,2 g. de produit blanc fondant à 142° soluble dans l'eau et qu'il est difficile d'obtenir, bien cristallisé, même après décoloration et purification au moyen de noir animal.

Le rendement est 30 o/o par rapport à l'acide bromé mis en œuvre. La formule de ce diaminoacide est :



Il est remarquable que dans ces conditions opératoires, qui sont plus favorables pour la formation de monoacide, il se forme une quantité importante de l'ordre de 20 o/o de diaminodiacide :



qu'on isole dans les eaux-mères.

Ce produit fond à 58°. L'analyse du diaminoacide donne les résultats ci-après : Calculé : C, 67,9; H, 12,05; N, 9,3. — Trouvé : C, 67,7; H, 12,06; N, 10.

Il peut être dosé par l'acide chlorhydrique, les résultats confirment le poids moléculaire de 300,17.

Son chlorhydrate cristallise et peut être séparé. Le diaminomonoacide est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que son isomère dérivant de l'acide bromo-11 undécanoïque.

La tétraméthylènediamine conduit dans des mêmes conditions à un diaminomonoacide fondant à 126° et à un diaminodiacide fondant à $t = 55^\circ$.

B. — DÉRIVÉS N-MÉTHYLÉS. — Nous avons effectué la condensation de dérivés mono et diméthylés d'hexaméthylènediamine avec l'acide bromo-11 undécanoïque.

La méthylation de dérivés benzyldéniques symétriques de l'hexaméthylènediamine a été faite au moyen de paratoluène sulfonate de méthyle (40) ou de sulfate de méthyle.

Elle conduit suivant les proportions d'agent de méthylation employé respectivement à des produits riches en dérivés monométhylés : $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CH}_3$ ou en dérivés diméthylés symétriques : $\text{CH}_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CH}_3$.

Le dérivé monométhylé conduit avec un rendement de 18 à 20 o/o à un produit blanc fondant à 132°, répondant à la formule :



En effet, ce produit donne un polymère qui n'est pas thermodurcissable, alors que tous les diaminoacides que nous avons examinés précédemment conduisent à des polymères thermodurcissables, par suite de la formation de réseau tridimensionnel, grâce à la réactivité de leur groupe amine secondaire non substitué.

La deuxième formule possible, pour ce dérivé méthylé :



est donc exclue.

Il y a par ailleurs d'autres arguments en faveur de la première formule ; on sait que polyamides N-méthylés du type $-\text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3)$ ont des points de fusion inférieurs de plus d'une centaine de degrés environ à ceux des produits non méthylés ; or notre polymère fond seulement à 186° au-dessous du polymère correspondant non méthylé. De plus, la résistance à la traction des filaments obtenus avec les deux polymères est du même ordre alors qu'un dérivé de la forme $\text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3)$ donne des filaments de faible résistance par suite de la suppression de la liaison hydrogène entre chaînes moléculaires voisines.

La diamine NN'-diméthylée conduit à un diaminomonoacide fondant à 77° de formule :



car elle donne le polymère non thermodurcissable et des filaments d'une résistance très basse à cause de la suppression de la liaison hydrogène entre les molécules filiformes voisines.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES
DE DIAMINO MONO ET DIACIDES

A. — MONOACIDES. — L'étude a été faite sur le dérivé d'hexaméthylènediamine, pour assurer une température constante de la polycondensation, il a été monté un appareil composé d'un four électrique

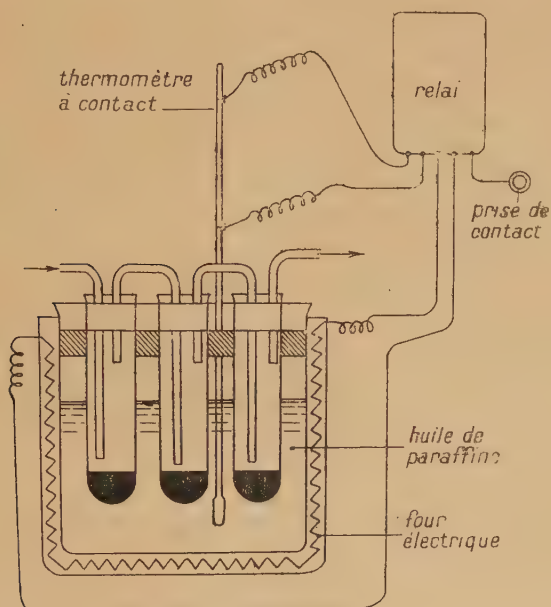


Diagramme XVI. — Appareil pour polycondensation.

dans lequel a été placé un bécber rempli d'huile de paraffine. Dans le bain de paraffine ont été placés trois tubes de 2,5 cm. de diamètre et un thermomètre à contact autoréglable, qui, par l'intermédiaire d'un relais, maintient la température constante à 4° près. Le diagramme XVI représente sous une forme schématique cet appareil. La polycondensation a été effectuée dans une atmosphère d'hydrogène sec ou dans une atmosphère d'azote.

D'après la constitution de la molécule des monomères qui contient une fonction amine primaire en bout de chaîne et une fonction secondaire au milieu :



on pourrait prévoir deux possibilités pour la polycondensation :

1° par le groupement amine primaire terminal ;

2° par l'amine secondaire intercalée dans la chaîne hydrocarbonée (1).

Si on admet que le groupe amine secondaire réagit le premier avec le groupe COOH, pour former une macromolécule et le groupe amine primaire ne réagit pas, le polycondensat obtenu doit être plus alcalin que le monomère puisqu'il contient le même nombre de groupes NH_2 qu'avant polycondensation, après disparition des groupes COOH. Le dosage potentiométrique a prouvé que ce n'est pas le cas ; le polymère révèle une alcalinité correspondant à un groupe NH_2 pour 50 à 60 molécules du monomère.

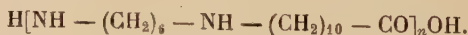
La deuxième épreuve consiste dans le fait que la distance entre les groupes polaires CONH dans la macromolécule qui dériverait d'une condensation entre groupes COOH et amine secondaire est d'environ 14 Å, tandis que le spectre de rayons X donne une distance de 21 Å, ce qui correspond à la longueur d'une chaîne :



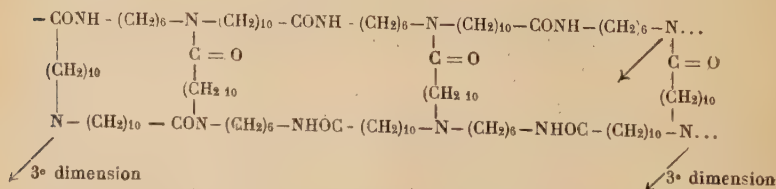
(environ 23 Å).

Les premières polycondensations à la température de 180°-190° ont révélé le phénomène de thermodurcissement dû à la présence du groupe NH au milieu de la chaîne (1) qui conditionne la formation des macromolécules tridimensionnelles :

1° Chaîne normale :



2° Macromolécule tridimensionnelle :



Les premières recherches ont été consacrées à déterminer les conditions de la polycondensation sans thermodurcissement en fonction de la température, du temps et en présence ou non de solvant.

Par la suite nous avons étudié le phénomène de thermodurcissement en fonction aussi de la température, du temps et de la nature du solvant. Nous avons réussi à extraire des masses thermodurcies infusibles et, généralement insolubles, des polyamides filiformes (linéaires) fusibles et susceptibles d'être filées à l'état fondu en donnant des filaments étirables à froid.

Cette extraction a été accomplie par chauffage, pendant des temps plus ou moins longs, du produit thermodurci, dans l'alcool absolu, + 50 o/o de dichloréthane + 6 o/o d'acide acétique à l'ébullition; le produit thermodurci, gonfle sans se dissoudre et abandonne le polymère linéaire soluble. La proportion de ce dernier est fonction du degré de thermodurcissement.

Les études du thermodurcissement en fonction du temps et de la température jusqu'à thermodurcissement complet, c'est-à-dire jusqu'à rigidité de la masse, mesurée au duromètre, sont représentées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

T°	160°	165°	170°	175°	180°	190°	200°	210°
Temps en minutes.	1 000	840	660	360	200	150	90	60

Au cours du chauffage conduisant au produit thermodurci, la matière passe par des stades intermédiaires. On peut, en particulier, saisir un état élastique, à chaud ressemblant un peu à celui du caoutchouc.

A température ordinaire, la masse thermodurcie est dure, résistante au choc, non cassante résistante au frottement; elle conserve une certaine élasticité, elle peut être polie.

Elle est très adhésive au verre, elle est opaque et a une coloration blanchâtre.

La masse thermodurcie gonfle et se dissout complètement par chauffage prolongé dans l'acide acétique à 90 o/o. Par dilution à l'eau et neutralisation de cette solution, il y a précipitation d'une matière fusible soluble dans le *m*-crésol avec formation d'une solution dont les viscosités sont inférieures ($I_n = 0,063$) à celle du produit provenant de l'extraction à l'alcool de masses incomplètement thermodurcies ($I_n = 0,106$). Nous avons observé un effet identique avec l'acide formique à 90 o/o et les acides mono, di et trichloracétique.

L'action prolongée des acides organiques provoque une rupture du réseau tridimensionnel et peut être aussi un raccourcissement des molécules linéaires ($I_n = 0,060$).

Pour compléter les résultats d'action des acides forts sur des polymères partiellement thermodurcis, nous les avons traités à chaud pendant 65 heures en prenant 3 g. de chaque échantillon à 95 o/o en quantité 100 m³ et en les chauffant à 100° au bain-marie. Les mêmes opérations ont été effectuées avec les solutions de 3 o/o de polymère dans les phénol, *m*-crésol et l'alcool ordinaire.

Les effets de dégradation du polymère en fonction du pH du solvant utilisé sont présentés sur le tableau n° XIV'.

TABLEAU XIV'

Solvant . . .	HCl	SO ₃ H ₂	HCOOH	CH ₃ COOH	Phénol	<i>m</i> -crésol	Alcool
pH	1,1	1,2	2	2,35	2,9	3,5	6,2
Viscosité I _n .	0,053	0,082	0,096	0,098	0,1	0,101	0,102

Nous avons étudié le thermodurcissement à température constante, en fonction du temps; tableau n° XV et diagramme XVa.

Le produit a été polycondensé à la température de 170°. Le produit thermodurci est exprimé en o/o, le temps en minutes.

TABLEAU XV

Temps	180	200	220	240	280	300	340	360	390
o/o	0	1,2	1,5	2,3	5	7,5	12	15	25

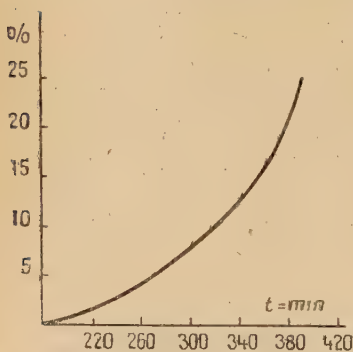


Diagramme XVa.

L'opération consiste à polycondenser simultanément dix échantillons contenant chacun 1 g. de produit et à arrêter au moment choisi. On ajoute 50 cm³ d'alcool absolu + 50 cm³ dichloroéthane + 6 cm³ d'acide acétique et on chauffe à reflux pendant 6 jours.

On sépare par essorage la partie liquide contenant le polymère thermoplastique extrait du polymère thermodurci gonflé par le solvant. Après élimination de solvant, le résidu, qui se présente sous

forme d'une poudre blanche, a été pesé. On vérifie sa fusibilité et sa viscosité dans le *m*-crésol.

Le produit gonflé insoluble dans l'alcool a été séché et son infusibilité est contrôlée.

On voit que la courbe représentant la variation du produit thermodurci en fonction du temps rappelle par sa régularité celle qui représente le degré de polymérisation en fonction du temps, mais la première courbe présente une concavité de la courbe représentant l'étendue de la réaction (16) est convexe.

La présence de 25 o/o du produit thermodurci dans le polymère le rend déjà très élastique et difficilement filable à l'état fondu par suite de sa grande viscosité.

Nos études du phénomène de thermodurcissement nous ont permis de choisir la température et la durée optima pour la préparation de polymères exempts de quantité de produit thermodurci gênant pour la formation de filaments.

Nous avons constaté que le polymère formé par chauffage pendant 5 heures à 170° donne une fibre relativement résistante qui peut être filée par extrusion. Elle contient 7,5 o/o de produit thermodurci.

Le *m*-crésol employé comme solvant retarde le thermodurcissement.

Nous avons signalé au début de ce travail que ce phénomène de thermodurcissement a déjà été noté par Carothers (51) dans le cas des produits de condensation des triamines du type :



avec les diacides et des diamines avec des triacides. Il a attribué ce phénomène à la présence soit de groupes NH, soit du troisième groupe carboxyle au milieu de la chaîne, il l'a interprété par la formation d'un réseau tridimensionnel.

Pour les autres diaminoacides monomères, nous avons choisi aussi une température de polycondensation supérieure d'une vingtaine de degrés à leurs points de fusion. Toutefois, dans le cas du dérivé tétraméthylènediamine, il est nécessaire de chauffer à une température de 170°, c'est-à-dire à environ 34° au-dessus du point de fusion (136°) du monomère.

Pour le dérivé d'heptaméthylènediamine $F = 153^\circ$, il se polymérise à 175° et renferme, dans ces conditions, 4 o/o du produit thermodurci après 5 heures de chauffage, qui ne gênent pas le filage.

Quant au dérivé d'octaméthylènediamine $F = 146^\circ$, il se polycondense de façon optimum par chauffage à 170° pendant 5 heures. Les diverses observations faites pour le thermodurcissement du dérivé d'hexaméthylènediamine s'appliquent aux autres diaminomonoacides.

Les masses polymérisées présentent une gamme de coloration allant du jaune pâle au brun, en passant du dérivé tétra à celui d'octométhylènediamine et ceci en dépit de toutes les précautions prises pour

éviter l'accès d'oxygène au cours de la fusion et de la polymérisation des monomères.

B. — DIACIDES. — 1° *Polymérisation de diaminoacides avec eux-mêmes.* — Le produit



est capable de se polymériser par chauffage prolongé, mais la masse obtenue reste gélatineuse et ne peut pas être filée.

2° Ce monomère a été condensé d'abord avec la diamine dans une solution aqueuse mais il est trop peu acide pour former un sel isolable avec l'hexadiamine, nous avons polycondensé un mélange en quantité équimoléculaire de ces deux composés à la température de 200° pendant 8 heures, conditions requises pour obtenir un polymère de dureté comparable à celle des dérivés des monoacides signalés précédemment et susceptibles d'être filés.

Le fil obtenu n'a aucune qualité de résistance. Ce polymère peut être thermdurci en un temps relativement court (3 heures), par chauffage à 240°; le produit résultant est rigide à cette température.

C. — MONOACIDES C ET N-MÉTHYLÉS. — 1° *Dérivé C-méthylé.* — Les diaminomonoacides résultant de la condensation de tétra et de l'hexaméthylènediamine avec l'acide bromo-10 undécanoïque ont été condensés en absence du solvant. Ils se polymérisent sensiblement dans les mêmes conditions que leurs isomères non ramifiés, c'est-à-dire qu'ils donnent vers 170° après 5 heures de chauffage des polymères filables.

Par contre, le thermdurcissement est beaucoup retardé ainsi que l'indique le tableau ci-après qui donne, pour le dérivé d'hexaméthylènediamine, des durées de thermdurcissement en fonction de la température. (XVI').

TABLEAU XVI'

Temps	170°	175°	180°	190°	200°	220°
Temps en heures	15	13	11	9	7	6

Nous avons étudié pour les produits C-méthylés les variations du pourcentage du produit thermdurci formé pendant la polycondensation en fonction du temps à une température constante.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Temps	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
F : 142°, hexa o/o. . .	0	0,5	0,8	1,5	2,0	2,5	4,2	6,2	8,7	12,5
F : 128°	0	0,5	0,9	2	2,4	3,5	5	7,8	11,5	16,5

De ces observations, il résulte que le groupe porté par un carbone placé au voisinage immédiat du groupe — NH —, qui conditionne le thermdurcissement, gêne considérablement l'activité de ce groupe, et ceci d'autant plus que la chaîne carbonée de la diamine est plus longue.

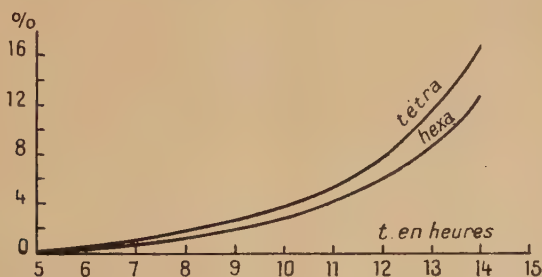
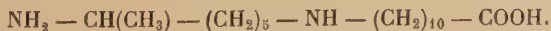


Diagramme XVII. .

2° *Dérivé N-méthylé.* — Le dérivé monométhylé d'hexaméthylène-diamine $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_8 - \text{N}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ à la température de 200° sans qu'apparaisse le thermdurcissement, était encore filable bien que légèrement pyrogène et dépolymérisé.

Le produit $\text{NH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ se polycondense beaucoup plus lentement; le polymère obtenu ne renferme pas de traces de produit thermdurci. Il a un point de fusion 78-80°; il peut être filé, mais le fil obtenu n'a aucune qualité (4).

Nous n'avons pas obtenu de dérivés ω -méthylés proprement dits de nos aminoacides (14) :



Après cette étude sur la polymérisation et le thermdurcissement effectués en l'absence de tout produit étranger autre que des solvants sans action chimique, nous avons étudié l'influence de petites quantités d'acide acétique pur sur l'allure de la condensation et sur les propriétés des polymères.

Nous avons employé cet acide en proportions allant de 0,003 à 0,005 du poids du monomère, dans le cas du monoacide dérivant d'hexaméthylènediamine.

Le monoacide a été polycondensé avec 0,003 et 0,005 de son poids d'acide acétique à 170 et à 175°, pendant plusieurs heures, et nous avons dosé le pourcentage du produit thermodurci en fonction du temps, comme l'indiquent le tableau et le diagramme XVII'.

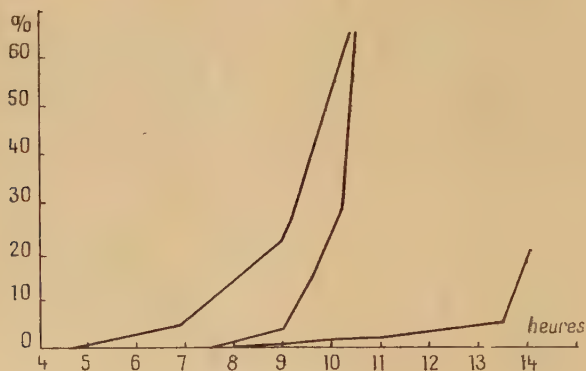


Diagramme XVII'.

TABLEAU XVII'

o/o	T°	Temps							
		4	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
0,03	170	0	0,6	0,7	1	1,2	—	—	1,7 o/o
0,03	175	0,8	1	2	2,3	—	5	10	15 o/o
0,05	175	0	0	0	0	0,1	0,2	—	0,7 o/o

o/o	T°	Temps								
		8,5	9	9,6	10	10,5	11	12	13,5	14
0,03	170	2	4	15	25	65				o/o
0,03	175	18	22		53	65				o/o
0,05	175		1		1,7		1,9	3,7	5	20 o/o

Le produit fixé par 0,005 du poids du monomère en acide acétique est encore bien filable après 13 heures de chauffage ; cependant, les mesures de viscosité indiquent que le poids moléculaire moyen ne dépasse pas une certaine limite, correspondant à un degré de polycondensation moyen de 60. Le fil a une résistance inférieure à celle du polymère fixé par 0,003 de son poids par acide acétique.

Il en résulte que le fixateur retarde le thermodurcissement sans le supprimer ; le degré de thermodurcissement dans la première phase augmente lentement et au bout d'un certain temps très rapidement.

Nous avons remarqué que les masses thermoturcies, en présence de fixateur, étaient moins élastiques, plus cassantes et ressemblaient à de la colophane.

Dans les chapitres suivants, nous avons étudié l'influence du fixateur sur le poids moléculaire moyen du polymère.

II. — COPOLYMÉRISATION ENTRE DIAMINOMONOACIDE ET ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE

Nous avons préparé le produit résultant de copolymérisation entre l'acide amino-11 undécanoïque et des quantités allant de 1 0/0 à 50 0/0 de diaminomonoacide dérivé d'hexaméthylènediamine, en nous plaçant dans les conditions favorables précisées par Genas (35) (35').

Nous avons constaté que les points de fusion des copolymères s'abaissent au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage de diaminomonoacide :

TABLEAU XVIII

0/0	0	1	5	10	20	30	100
F en degré . . .	186	182	180	176	168	160	150

Par ailleurs nous avons déterminé le thermo-durcissement de ces copolymères en fonction de leur composition : les échantillons ont été échauffés à 180° jusqu'à la prise en masse de rigidités identiques à cette température.

Le tableau ci-après représente cette fonction :

TABLEAU XIX

o/o	1	5	10	20	50
Temps . .	∞	8	7	5,5	4,5

Nous avons constaté une différence considérable de solubilité de ces copolymères dans l'acide acétique 90 o/o. La solubilité augmente avec le pourcentage de diaminoacide.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA POLYCONDENSATION

A. — ETENDUE DE LA RÉACTION. — D'après les travaux de Flory (28)(30), les molécules dans un milieu réactionnel réagissent entre elles avec une vitesse indépendante de la longueur de leurs chaînes, qui permet d'employer une relation exprimant l'étendue de la réaction en fonction de la quantité de corps réagissant ou de corps résultant de la réaction de polycondensation, à partir de deux groupes fonctionnels : $-\text{NH}_2-$ et $-\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ et (CONH) ; cette relation est de forme :

$$p = \frac{n_0 - n}{n} \quad (15)$$

n_0 = le nombre initial des groupes fonctionnels; n = le nombre de groupes restants, p = étendue de la réaction.

Si nous admettons que les groupements fonctionnels, qui n'ont pas réagi, sont également réactifs, p s'exprime en fonction du temps de polycondensation (23) et de la constante de la vitesse de la réaction k_t .

$$p = \frac{K_t}{2 + K_t} \quad (16)$$

Une autre équation de Flory exprime une relation entre une fraction de polymère de poids moléculaire M_x de degré de polymérisation X et l'étendue de la réaction :

$$M_x = X \cdot p^{x-1} (1 - p)^2 \quad (17)$$

Si, en différenciant, on trouve une valeur X , pour laquelle la fonction est maximum, cette valeur s'exprime : $X = \frac{1}{1gp}$ pour la fraction envisagée.

La courbe théorique représentant l'équation (16) a la forme suivante :

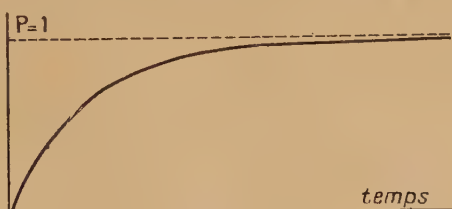


Diagramme XX.

Cette courbe représente les variations de l'étendue de la réaction en fonction du temps.

La courbe 21 représente la répartition des poids moléculaires dans l'unité de poids d'un polymère. Plus l'étendue de la réaction est grande, plus le polymère est hétérogène. Cette courbe est une présentation graphique de l'équation (17), pour les différentes valeurs de p (étendue de la réaction).

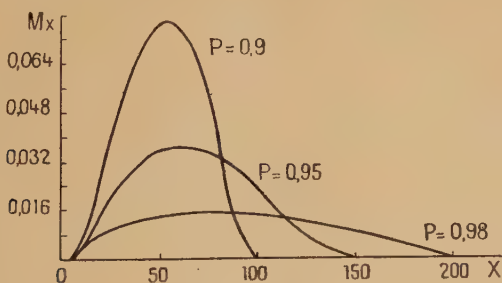


Diagramme XXI.

Pour vérifier la courbe théorique 20, représentant l'étendue de la réaction, en fonction du temps, nous avons employé la méthode consistant à peser indirectement l'eau de polycondensation, c'est-à-dire à peser l'échantillon du produit polymérisé au lieu de peser l'eau recueillie.

D'autres auteurs ont pesé l'eau provenant de la polycondensation, mais la précision n'est pas suffisante. Une méthode indirecte consiste à mesurer la conductivité électrique (24) (25) qui dépend de la quantité

d'eau potentielle contenue dans le produit en cours de polymérisation.

Nous avons opéré de la façon suivante. Un échantillon de diamino monoacide a été séché dans un tube de 2 cm de diamètre et 12 cm de longueur, jusqu'au poids constant. La polycondensation a été faite dans le même tube en présence d'un témoin, afin de comparer la viscosité finale des deux échantillons dont l'un subit un chauffage continu et l'autre un chauffage discontinu.

Dans un laps de temps arbitrairement choisi, on sortait un tube, le bouchait, le laissait refroidir et le pesait, puis on continuait la polycondensation en prenant comme point de départ de la réaction le moment où la température de 150° était atteinte.

Après plusieurs pesées dans des intervalles de temps différents, nous avons obtenu une série de poids; à partir de ces valeurs, nous avons calculé l'étendue de la réaction que nous avons portée en ordonnées sur le diagramme XXIV. Le temps en minutes a été porté en abscisses.

Nous avons tracé ainsi la courbe de l'étendue de la réaction, qui est très semblable à la courbe théorique n° 20; nous sommes arrivés à obtenir l'étendue jusqu'à 0,97, d'où nous avons déduit la valeur de la constante de la vitesse de la réaction K.

TABLEAU XXII

*Poids de monomère : 7,893 g.
(dérivé d'hexaméthylènediamine).*

Temps en minutes	15	30	45	60	90	120
Poids d'échantillon dég.	7,7460	7,6567	7,5344	7,5014	7,4554	7,4724
Poids de H ₂ O	0,0421	0,1524	0,2337	0,3377	0,3537	0,3567
Etendue.	0,2	0,39	0,52	0,6	0,71	0,7
Temps en minutes	150	210	330	390	490	600
Poids d'échantillon	7,4346	7,4281	7,4097	7,3898	7,3761	7,3579
Poids de H ₂ O	0,3777	0,3842	0,4026	0,4225	0,4362	0,4346
Etendue.	0,8	0,82	0,86	0,91	0,96	0,97

C'est le dérivé de tétraméthylènediamine qui, pour l'acide diaza-1,4 tétradécanoïque, a la courbe présentant la plus forte pente, ce qui veut dire que la réaction est plus rapide dans sa première phase que dans des autres dérivés.

TABLEAU XXIII
Dérivés de tétra et d'octo.

Temps .	15	30	45	60	90	120	150	180	210	330	390
Tétra p .	0,36	0,58	0,69	0,75	0,85	0,9	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98
Octo p .	0,13	0,35	0,43	0,67	0,67	0,72	0,75	0,80	0,82	0,87	0,93

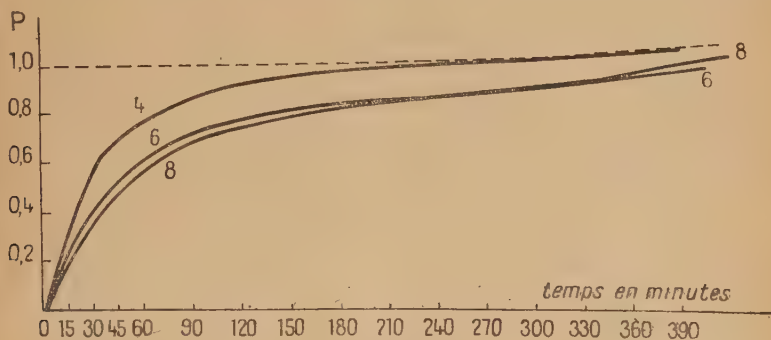


Diagramme XXIV.

Les viscosités des produits polycondensés par chauffage continu et discontinu sont identiques.

Nous avons étudié, par ailleurs, l'étendue de la réaction pour des températures croissantes, dans le cas du dérivé d'hexaméthylènediamine pour des températures allant de 165° à 180°. La pente de la courbe est plus forte que dans le cas du polymère préparé par chauffage à température constante. L'étendue de 0,96 est atteinte plus rapidement, ainsi que le montre le diagramme XXV.

Temps .	15	30	45	60	90	120	150	180	210	330	360
p . . .	0,57	0,69	0,70	0,76	0,86	0,92	0,92	0,94	0,95	0,96	0,98

Ces mesures sont particulièrement nettes et faciles. Toutes les courbes se rapprochent de la forme des courbes théoriques (17) (18).

Nous n'avons pu constater la diminution de l'étendue au cours de la phase finale de la réaction comme l'ont signalé d'autres

auteurs (24) (25'). Cette diminution, qui correspond à une légère dépolymérisation n'apparaît pas dans le cas des diaminomonoacides, car ceux-ci sont susceptibles de thermodurcir, c'est-à-dire de continuer à se polycondenser en libérant encore de l'eau.

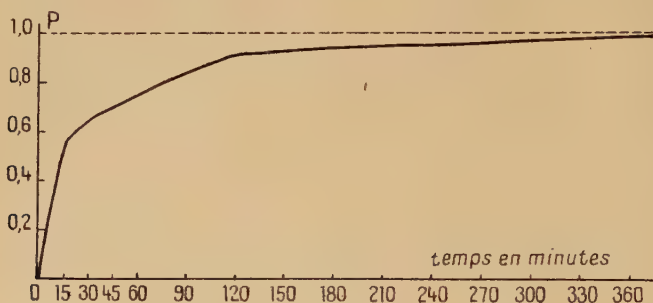


Diagramme XXV.

B. — VISCOSIMÉTRIE DE POLYMÈRES. — Nous avons effectué une série de mesures viscosimétriques sur les divers diaminomonoacides au moyen de l'appareil de Baumé à 17° et à température d'ébullition de l'éther ordinaire.

La viscosité a été calculée en stocks et comme viscosité spécifique d'après la formule de Staudinger (5) (5'). Toutes les mesures ont été faites dans le même tube viscosimétrique de constante $k = 0,00119$.

La viscosité d'une solution d'un haut polymère varie avec sa masse moléculaire moyenne, sous condition que les molécules soient filiformes et que les solutions soient très diluées (5).

Dans le cas d'une solution de polymère linéaire Staudinger (5) a déduit la proportionnalité suivante :

$$I_{\eta} = K \text{ aq. } \eta ; \text{ où } \eta = \text{visc. limite} ; \frac{\eta - \eta_0}{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}.$$

η et η_0 sont les viscosités de la solution et du solvant pour $c =$ la concentration en g./litre, $K \text{ aq.}$ une constante caractéristique du solvant employé ; $n =$ nombre de chaînons dans la chaîne principale du monomère multiplié par le degré de polymérisation.

Dans le cas d'une solution de polyamide dans le *m*-crésol, $K \text{ aq.} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ (5').

Toutefois les travaux plus récents de Matthies (6), sur les polyamides ont infirmé les résultats ; Matthies a trouvé une loi expérimentale de la forme :

$$\log (\eta) = 0,668, \log P = 1,55 \text{ } 180$$

où $(\eta) = 10 I_N$, $p =$ degré de polymérisation.

Taylor (8) a recherché une autre relation en étudiant la viscosité dans l'acide formique à 91 o/o du nylon de poids moléculaire connu, cette relation est de la forme suivante :

$$M_n = 13\ 000 [\eta]^{1,39}$$

M_n = poids mol. moyen ; $[\eta]$ = viscosité spécifique.

Pour toutes les mesures que nous avons faites nous considérons la viscosité comme une fonction simple du poids moléculaire, permettant par des mesures relatives effectuées dans les mêmes conditions expérimentales de suivre la variation du poids moléculaire moyen en fonction du temps de polycondensation.

La méthode viscosimétrique donne de bons résultats en cours de la phase finale de polycondensation où le poids moléculaire varie encore considérablement.

Grâce aux mesures de viscosité, nous avons pu suivre les processus de polycondensation divers diaminoacides et saisir les différences qui existent entre les polymères en particulier de déceler le phénomène de thermodurcissement.

Partie expérimentale. — Des prises d'essai sont prélevées au cours des deux types de polycondensation effectuées avec et sans solvant. Le solvant choisi est le *m*-crésol fraîchement distillé.

Les variations de la température de l'éther à l'ébullition, qui a été utilisé dans la jaquette thermostatique du viscosimètre de Baumé, sont dues à la variation de la pression atmosphérique.

Les valeurs de la viscosité sont données en stock en multipliant le temps d'écoulement en secondes par la constante du tube *k*, d'après la formule : $\eta = kT$; ou en poises, d'après la formule $\eta = kdT$, *d* = densité de la solution.

Nous avons effectué d'abord une série de mesures de viscosité, en fonction du temps de polycondensation, sur le polymère des dérivés d'hexaméthylènediamine obtenu en milieu de *m*-crésol, puis sans solvant, et, comme la viscosité spécifique en fonction du temps de polycondensation à température constante.

Nous avons opéré ainsi dans la plupart des cas, avec une solution à 3, 4 et 6 g. par litre.

Nous présenterons les résultats obtenus sur un même tableau et sur un diagramme (XXVI), pour le dérivé d'hexaméthylènediamine.

Courbe n° 1 : la polycondensation sans solvant à 165° pendant 9 heures.

Courbe n° 2 : Polycondensation dans le *m*-crésol.

Courbe n° 3 : Polycondensation sans solvant, mais en présence d'acide acétique 100 o/o comme fixateur, à raison de 0,3 o/o du poids du monomère à 170°.

TABLEAU XXVI

Sans solvant et sans fixateur N° 1					Avec solvant sans fixateur N° 2				Avec fixateur de 0,3 o/o N° 3				Avec fixateur de 0,5 o/o N° 4			
T en heures	θ sec.	Visc. spéc.	Visc. intr.	n	\overline{M}_n	θ sec.	Z_{η}	n	\overline{M}_n	θ sec.	Z_{η}	n	θ sec.	Z_{η}	n	\overline{M}_n
1	187,8	0,225	0,0475	400	6 320	185,1	0,046	380	6 000	185,3	0,047	385	185,3	0,047	385	6 100
2	192	0,228	0,054	450	7 200	193,7	0,057	475	7 500	196,5	0,064	533	193,2	0,056	472	7 300
3	193,8	0,231	0,057	475	7 500	198,7	0,064	535	8 400	203,5	0,072	595	201	0,068	566	8 900
4	195,6	0,233	0,058	485	7 600	202,7	0,071	590	9 300	208,0	0,081	675	205,2	0,076	640	10 100
5	216,6	0,258	0,0 2	766	12 000	206,4	0,077	642	10 100	213	0,090	750	209	0,083	690	10 900
6	223,2	0,265	0,102	850	13 400	209,8	0,084	700	11 000	219	0,097	810	213,8	0,090	750	11 800
7	226,8	0,269	0,107	900	14 500	215,8	0,092	766	12 000	220	0,098	817	217	0,094	783	12 300
8	228,6	0,272	0,111	925	14 600	219,0	0,097	810	12 700	220,5	0,099	825	218,5	0,097	808	12 700
9	230,4	0,274	0,115	958	15 100	224,5	0,105	875	13 800	—	—	—	218,5	0,097	808	12 700
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	217,5	0,094	784	12 300

 θ = temps d'écoulement en secondes.

T = temps de polycondensation en heures.

 n = degré de polycondensation. \overline{M}_n = poids mol. moyen.

Courbe n° 4 : Polycondensation sans solvant, mais avec le fixateur, à raison de 0,5 o/o du poids du monomère à 175°.

Toutes les mesures ont été effectuées à 17°. Temps d'écoulement du *m*-crésol pur = 157,8 sec., n = degré de polymérisation, M_n = poids moléculaire moyen.

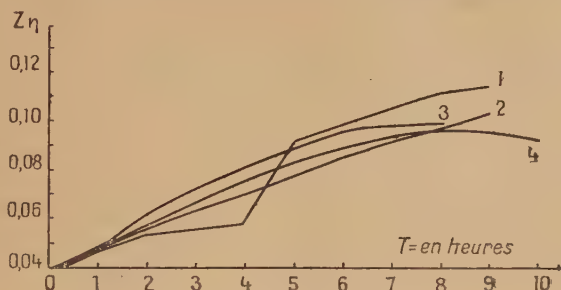


Diagramme XXVI.

D'après le diagramme 26, nous nous apercevons que la courbe n° 1 (polymérisation sans solvant) présente un accroissement brusque de la viscosité entre 4 et 5 heures de la polycondensation. La courbe n° 2 (la polycondensation avec le solvant) et les courbes correspondant aux polymères plus ou moins fixés, n° 3 et n° 4, ont une allure plus régulière qui se rapproche de la courbe théorique du poids moléculaire moyen en fonction du temps de polymérisation déduite des deux équations :

$$M_n = \frac{W_i M_i}{W_i} \text{ (II)} \quad \text{et} \quad W_i = f(M_i) \text{ (III)}$$

On calcule les coordonnées de la courbe de répartition $W = f(M_i)$ par la formule (II) où W_i est la fraction de poids moléculaire M_i pour différentes étendues de la réaction. Le temps est exprimé en $1/k$, k = constante de la vitesse de la réaction, $1/k = 8$ minutes.

Nous avons trouvé quelques valeurs du poids moléculaire pour différentes étendues de la réaction, afin de tracer cette courbe théorique de la viscosité qui se rapproche d'une droite.

TABEAU XXVII

Etendue p	Temps de polycondensation	Poids moléculaire moyen
0,6	3,5	1 000
0,85	12	3 300
0,92	20	5 200
0,98	48	10 000

Nous avons fait des observations analogues avec d'autres diaminoacides. L'accroissement rapide de viscosité entre 4, 5 et 6 heures de la polycondensation correspond vraisemblablement à la formation du polymère tridimensionnel qui, dans ces conditions, se forme dans la proportion de 15 à 20 o/o du poids total du polymère, comme nos recherches précédentes nous l'ont montré.

Cette hypothèse est confirmée par l'absence de cette singularité dans la courbe qui représente la polycondensation avec 0,3 o/o du fixateur.

Nous avons vu, aussi, que dans ce cas le phénomène de thermodurcissement est considérablement retardé.

Nous avons constaté, aussi, pour la même raison, l'absence de palier en polycondensant en milieu de *m*-crésol. Sur le diagramme 26 on constate, d'après les courbes n° 3 et n° 4 l'influence du fixateur sur le poids moléculaire. Lorsque le poids moléculaire a atteint une certaine valeur le polymère ne se polymérise plus; par contre, une légère dépolymérisation a été constatée après 8 heures de polycondensation à la température de 175°.

Sur le tableau et le diagramme XXVIII, nous avons présenté la totalité des mesures viscosimétriques effectuées sur les trois aminoacides de cette série; à savoir les diaminoacides, dérivés de tétra, hepta et octométhylènediamine.

TABLEAU XXVIII

Temps réact. Heures	T° de mesure 21°5 diaz 1,4 tétra			T° de mesure 21°5 diaz 1,5 hexa			T° de mesure 19° diaz 1,7 hepta			T° de mesure 19° diaz 1,8 octo		
	θ sec.	Z_{η}	M_n	θ sec.	Z_{η}	M_n	θ sec.	Z_{η}	M_n	θ sec.	Z_{η}	M_n
1	139,8	0,033	4 300	159,5	0,06	7 900	178,2	0,036	4 600	186,6	0,032	6 300
2	160	0,052	6 900	164,4	0,082	10 700	180,6	0,042	5 100	193,2	0,05	7 300
3	177	0,107	13 600	170	0,09	11 700	183	0,047	5 900	199,8	0,072	10 000
4	188	0,117	15 200	204,6	0,137	17 600	198	0,069	8 400	210	0,09	10 900
5	188	0,13	16 800	206,5	0,143	17 800	198	0,069	11 700	230	0,12	14 700
6	192	0,137	17 100	208	0,147	18 000	215	0,1	12 200	233	0,127	15 400
	<i>m</i> -crésol = 123,6 sec. à 21°5			<i>m</i> -crésol = 123,6 sec. à 21°5			<i>m</i> -crésol = 154,2 sec. à 19°			<i>m</i> -crésol = 154,2 sec. à 19°		

Nous observerons sur toutes les courbes correspondantes des paliers correspondant dans tous les cas au même phénomène de thermodurcissement

Quant aux poids moléculaires moyens, ils sont supérieurs à ceux que nous avons déterminés précédemment par suite d'une quantité

considérable du produit thermodurci qui fausse les mesures relatives aux polymères linéaires.

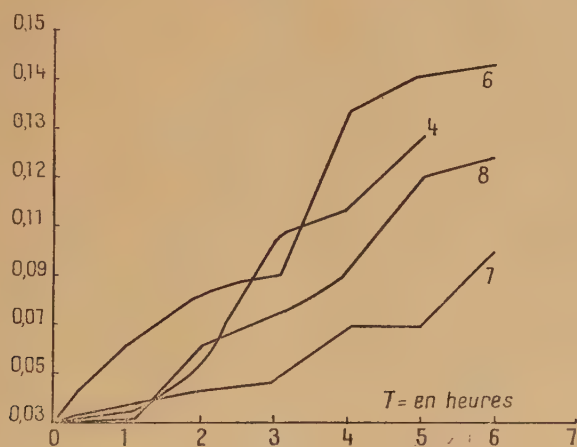


Diagramme XXVIII.

Les mesures viscosimétriques effectuées sur les polyamides dérivés, d'acides bromo-10 undécanoïques, dans les mêmes conditions, permettent de construire une courbe n° 2, qui ne présente pas de palier. Elle croît régulièrement pendant les premières heures de chauffage, puis décroît légèrement, ce qui correspond à une dégradation du polymère formé au début de la condensation.

TABLEAU XXIX

Temps de polymérisation	1	2	3	4	5	6	7	8
Ec. 9 sec. . . .	183,5	196,7	206,6	213	225	238	231	230
Z_{η}	0,045	0,052	0,076	0,088	0,103	0,11	0,109	0,1
n	375	325	633	733	818	910	920	900
M_n	5 800	8 300	9 800	11 300	13 400	14 100	15 000	14 000

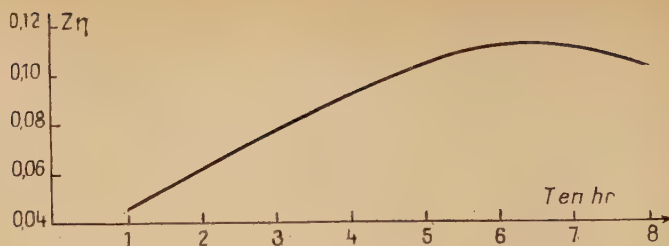


Diagramme XXIX.

C. — ESSAIS DE DÉPOLYMÉRISATION. — Les essais de dépolymérisation ont été effectués en milieux alcalins et acides.

1° Par chauffage en milieu de soude caustique 22 o/o à l'ébullition pendant cinq jours, il n'y a qu'une faible proportion de matière qui passe en solution ; toutefois le polymère restant présente une viscosité inférieure à celle du produit de départ.

2° Par chauffage dans l'acide chlorhydrique concentré en présence de l'alcool absolu, le polymère se dissout et se dépolymérise progressivement, comme le montrent les mesures de viscosité effectuées sur des prises d'essais au cours du chauffage. On peut aboutir finalement au monomère.

Le tableau ci-après présente l'allure de cette dépolymérisation, en fonction du temps :

TABLEAU XXX

Temps	0	5	10	15	25	35	40	50	96	120	180
I_n . .	0,102	0,98	0,096	0,095	0,087	0,067	0,055	0,048	0,042	0,04	0,035

CHAPITRE III

DÉTERMINATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU POIDS MOLÉCULAIRE

Pour avoir une idée de la répartition du poids moléculaire dans l'unité du poids du polymère, nous l'avons fractionné (27) et essayé de déterminer les poids moléculaires de chaque fraction par quelques méthodes courantes et plus faciles à réaliser aux laboratoires.

Nous avons employé la méthode potentiométrique (6), puis les méthodes osmométriques et viscosimétriques, de manière à comparer les résultats obtenus (30).

Nichols a effectué ces mesures pour le Nylon (7) dans l'acide formique 90 o/o à une concentration 0,5 o/o.

Fuoss et Mead (30) ont utilisé une méthode osmométrique dynamique, avec succès.

Nous avons préféré dans les mesures effectuées la méthode statique à la méthode dynamique, parce que la dernière exige un osmomètre plus compliqué, métallique et une membrane plus serrée, ce qui est difficile à obtenir.

Nos mesures ont été effectuées dans le *m*-crésol pur avec trois concentrations différentes : 0,4 o/o, 0,9 o/o, 1,4 o/o. Ce procédé présente l'avantage de ne pas exiger la dénitrification des membranes de nitrocellulose ; de plus, le *m*-crésol n'attaque pas nos polymères.

Nous avons d'abord effectué le fractionnement sur un polymère obtenu en absence de solvant. Nous avons d'abord essayé la méthode de fractionnement par coacervation, signalée comme étant la plus précise (27), (27'), (27''). Nos polymères passent à l'état de coacervation par dissolution dans le phénol pur et par addition d'éther de pétrole comme précipitant.

En présence d'une quantité suffisante d'éther de pétrole, on observe la séparation en deux phases liquides : l'une inférieure visqueuse et l'autre supérieure plus claire, riche en éther et contenant, à l'état dissous, une certaine quantité de polymère de bas poids moléculaire.

Nous avons dissous, par exemple, 30 g. de polymère dans 400 cm³ de phénol et additionné 600 g. d'éther de pétrole.

Dans l'éther de pétrole séparé par siphonnement, on a trouvé 0,2 g. du produit dont la viscosité correspond à un poids moléculaire moyen de 8.000. Le fractionnement total, par ce procédé, pourrait nécessiter un temps très long.

Cet inconvénient nous a obligé à abandonner cette méthode.

Nous l'avons remplacée, alors, par la méthode de précipitation fractionnée, en dissolvant 15 g. du polymère dans 200 cm³ de *m*-crésol et en le précipitant par l'acétone.

L'acétone a été ajouté avec précaution avec éclairage du récipient pour saisir l'apparition du premier louche. Nous avons accéléré la sédimentation par centrifugation. Nous avons séparé ainsi 6 fractions et par refractionnement de la première fraction, encore deux sous-fractions ; le fractionnement a pu être réalisé en une semaine.

C'est sur ces 6 fractions que nous avons fait les mesures potentiométriques, osmométriques et viscosimétriques.

A. — MESURES POTENTIOMÉTRIQUES. — Cette méthode utilisée pour toutes les fractions n'a pas mis en évidence une différence de poids

moléculaires entre les différentes fractions. Elle n'a donné que des poids moléculaires intermédiaires.

Le dosage a été effectué avec le potentiomètre Jouan décrit au début de ce travail.

Nous avons dosé également le solvant pur pour corriger les résultats (8'). Une série de dosages a donné un poids moléculaire moyen de 13 500-14 000 ; les mesures osmométriques ultérieures ont confirmé ces résultats.

Les poids moléculaires obtenus par viscosimétrie sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par potentiométrie (5), (5'), (42).

Expérience. — Dosage de 75 cm³ d'une solution contenant 0,8 g. du polymère par OHNa *n*/10, avec l'agitation mécanique pour homogénéiser l'action de la soude.

TABLEAU XXXI

OHNa <i>n</i> /10 . .	0,0	0,4	0,8	0,9	1,1	1,2	cm ³
pH	5,6	3,56	6,95	6,95	6,95	7,00	
OHNa <i>n</i> /10 . .	0	0,2	0,5	0,8	1,1	1,5	cm ³
pH	5	5,5	5,9	6,4	6,5	6,55	

La neutralisation demande 0,6 cm³ de OHNa 1/10 N ; donc la neutralisation de 40 g. de NaOH demandera 13.500 g. du polymère, c'est la molécule-gramme du polymère. Ceci correspond au degré de

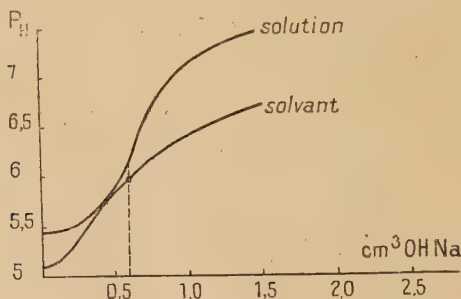


Diagramme XXXI.

polymérisation 890. La correction du point d'inflexion de la courbe correspondant à la solution consiste à soustraire une quantité d'agent

titrant qui serait nécessaire pour porter le solvant seul au pH de la courbe de la solution en son point d'inflexion (8').

B. — MESURES OSMOMÉTRIQUES. — Nous avons utilisé pour ces mesures un osmomètre avec une membrane en forme de manchon décrit par Dobry (44), mais nous avons modifié la technique de préparation. La formation d'un manchon d'après la méthode Dobry consiste à plonger un moule dans une solution à 9 0/0 de collodion de haute viscosité; elle exige beaucoup d'habileté (44), (30), et une durée de 50 minutes par suite du resserrement lors du séchage, même en atmosphère saturée de vapeurs d'éther et d'alcool.

Nous avons réussi à faire nos manchons en 7 à 10 minutes par remplissage au moule avec le collodion et vidange. La pellicule sèche très uniformément à cause de la présence de la vapeur saturée du solvant dans le moule, le resserrement favorise le décollage et la sortie du manchon au lieu de la gêner.

L'expérience indique la quantité de collodion qu'il faut laisser dans le moule pour obtenir des manchons d'une perméabilité voulue.

La porosité dépend de trois facteurs : Proportions d'éther/alcool, séchage, épaisseur de la membrane.

Les deux premières conditions sont fixées; il ne reste qu'à déterminer par quelques essais la troisième.

L'évaporation du solvant est très régulière à l'intérieur du moule, ce qui donne des manchons d'épaisseur uniforme.

Nous avons étudié la perméabilité de quelques manchons à l'aide de l'observation de la différence des niveaux dans l'osmomètre, en fonction du temps (44) et nous avons choisi ceux qui fournissent les courbes les plus régulières.

La courbe n° 32 représente ce procédé (44).

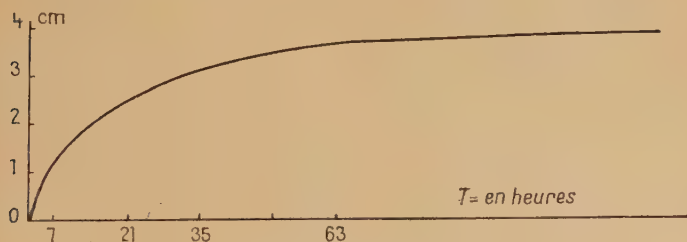


Diagramme XXXII.

Les manchons sont conservés dans des tubes bouchés pour empêcher l'évaporation et la contraction.

Les manchons ont une porosité d'environ 300 Å en raison de la concentration de la solution de proportion éther/alcool et de la qualité de la nitrocellulose utilisée (12 0/0 d'azote) (44).

Nous avons préparé 12 osmomètres dont l'un est représenté schématiquement sur la figure 6.

Nous avons opéré avec trois solutions de chaque fraction : 1,4 o/o, 0,9 o/o, 0,4 o/o dans le *m*-crésol pour tracer une partie de la courbe qui exprime le rapport p/c en fonction de la concentration c (p = pression osmotique), et extrapoler ensuite la valeur p/c limite pour $c \rightarrow 0$.

La quantité de polymère, retrouvée après 7 jours dans le solvant et qui a pénétré par la membrane, était appréciable. Nous avons corrigé les résultats par soustraction de cette valeur de la concentration. La différence des niveaux a été mesurée à l'aide d'un cathétomètre avec une exactitude de 0,001 cm. La pression a été calculée en poids du *m*-crésol.

Le poids moléculaire a été calculé d'après la formule (44), (45) :

$$= RT \cdot c/p$$

et le rapport p/c a été obtenu par l'extrapolation pour la concentration $c \rightarrow 0$.

Si R est exprimé en centigrammes et la température en degrés absolus T , la valeur RT sera $RT = 1,35g$.

La partie du polymère qui a pénétré dans le solvant est due à la perméabilité trop grande vis-à-vis des molécules de poids moléculaire inférieur à 10.000.

Nous avons préparé les manchons plus serrés pour les mesures des poids moléculaires des fractions les plus légères.

Le tableau ci-après XXXIV présente les valeurs de la pression osmotique et le poids moléculaire correspondant calculé par extrapolation à partir des droites tracées sur le diagramme XXXIII.

Diagramme
XXXII'

Les courbes du diagramme XXXIII ont une pente négative, ce qui signifie que nos polymères, en solution, dans le *m*-crésol, présentent une variation d'entropie relativement grande par rapport aux variations d'énergie interne. Les poids moléculaires calculés ont permis de tracer la courbe dite de caractéristique moléculaire pondérale ou la courbe de répartition des polymères des différents degrés de polymérisation par l'unité du poids et pour l'étendue de la réaction 0,97.

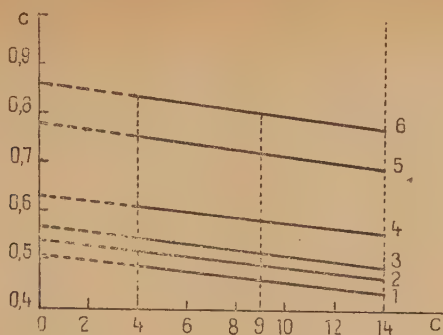


Diagramme XXXIII.

TABLEAU XXXIV

Numéro de fraction	Concentration g/litre <i>c</i>	Hauteur <i>h</i> en cm.	Pression g/cm ² <i>p</i>	<i>p/c</i> litres/cm ³	Poids moléculaire
1 Extrapolation.	14	5,75	5,9512	0,425	17 800
	9	3,92	4,059	0,451	16 900
	4	1,97	2,049	0,485	15 500
	0	—	—	0,510	14 800
2 Extrapolation.	14	6,15	6,37	0,455	16 600
	9	4,23	4,385	0,487	15 300
	4	1,98	2,06	0,515	14 600
	0	—	—	0,539	14 000
3	14	6,51	6,734	0,481	15 700
	9	4,43	4,59	0,510	14 800
	4	2,07	2,114	0,536	13 900
	0	Extrapolé	—	0,560	13 500
4	14	7,41	7,672	0,548	13 800
	9	5,008	5,184	0,575	13 100
	4	2,35	2,44	0,610	12 400
	0	Extrapolé.	—	0,625	12 100
5	14	9,33	9,66	0,69	10 800
	9	6,26	6,48	0,72	10 500
	4	2,89	3,00	0,75	10 000
	0	Extrapolé.	—	0,77	9 800
6	14	10,28	10,64	0,76	9 900
	9	6,86	7,11	0,79	9 000
	4	3,18	3,3	0,825	9 200
	0	Extrapolé.	—	0,850	8 800

Le pourcentage des 6 fractions et des deux sous-fractions se présente de la façon suivante :

TABLEAU XXXV

Fraction . .	1	2	3	4	5	6
o/o	35 (18 o/o + 17 o/o)	24	20	11	8	2

La première fraction a donné deux sous-fractions : de 18 o/o et 17 o/o en poids ; les poids moléculaires correspondants sont 15 500 et 16 200.

Ces deux sous-fractions ont été faites pour obtenir quelques points de la courbe de répartition correspondant à sa partie négative (Diagramme XXXV).

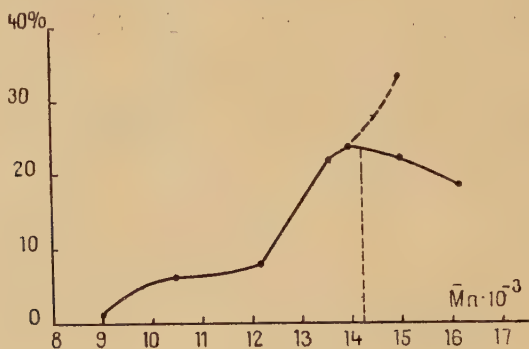


Diagramme XXXV.

Ainsi, nous avons obtenu 8 points de la courbe de répartition représentée sur le diagramme 35 (45), (30).

Les deux points correspondant aux 2 sous-fractions de la première fraction (45) se placent en-dessous de la première courbe ; ainsi, on obtient une courbe dont le maximum est 24 o/o au lieu de 35 o/o.

C. — MESURES VISCOSIMÉTRIQUES. — Les mesures du poids moléculaire, par viscosimétrie consistent en des mesures de viscosité de 3 solutions différentes de chaque fraction, en vue d'obtenir la viscosité spécifique-limite par l'extrapolation (27'). Les solutions utilisées sont 0,3 o/o, 0,4 o/o, et 0,5 o/o dans du *m*-crésol.

Une partie de la courbe a été obtenue avec des solutions très diluées, elle doit se rapprocher d'une droite (45), ce qui permet l'extrapolation.

Le tableau XXXVI rassemble les mesures effectuées à la température d'ébullition de l'éther. On voit que les poids moléculaires moyens extrapolés de chaque fraction sont inférieurs à ceux obtenus par l'osmométrie pour la même fraction.

TABLEAU XXXVI

Fraction	Concentration g./litre	Temps d'écoulement	Viscosité en stokes	Zr	Poids moléculaires moyens
1	5	88,78	0,1175	0,1367	18 000
	4	89,38	0,1062	0,1320	17 400
	3	80,87	0,096	0,1275	16 100
	0	Extrapolé.		0,114	15 000
2	5	96,26	0,1146	0,1291	17 000
	4	87,39	0,1036	0,1235	16 000
	3	78,94	0,094	0,1165	14 300
	0	Extrapolé.		0,0986	13 500
3	5	93,03	0,1107	0,1214	16 000
	4	85,41	0,1016	0,1150	15 100
	3	77,63	0,092	0,1095	14 300
	0	Extrapolé.		0,091	12 000
4	5	89,73	0,1067	0,1061	11 000
	4	82,75	0,988	0,1010	12 700
	3	75,17	0,0901	0,095	12 300
	0	Extrapolé.	—	0,0785	11 000
5	5	81,00	0,0963	0,0785	11 000
	4	76,75	0,0913	0,0775	10 100
	3	71,83	0,0854	0,0755	10 000
	0	Extrapolé.	—	0,0721	9 900
6	5	80,73	0,0961	0,0758	10 000
	4	75,93	0,0903	0,074	9 900
	3	71,39	0,0784	0,073	9 700
	0	Extrapolé.		0,0698	9 300

D'après certains auteurs (27'), s'il existe une proportionnalité simple entre la viscosité limite et les poids moléculaires trouvés par une autre voie, par exemple par osmométrie pour les mêmes fractions, cela prouverait que le polymère en question est filiforme et est linéaire, sans ramification, puisque sa viscosité s'accroît comme une fonction simple du poids moléculaire. S'il en est autrement, les

variations de la viscosité spécifique en fonction du poids moléculaire ne sont pas représentées par une droite.

Nous avons comparé les chiffres de l'indice de viscosité limite avec les poids moléculaires trouvés par osmométrie, pour toutes les 6 fractions, étant donné que ces poids sont bien inférieurs à 100 000. Le nombre 100 000 est une limite supérieure au delà de laquelle la loi de proportionnalité simple n'est plus valable (24).

Le tableau XXXVII représente cette proportionnalité et le diagramme XXXVII.

TABLEAU XXXVII

Fraction	1	2	3	4	5	6
Poids moléculaire .	14 800	14 000	13 500	12 100	9 500	9 000
$Z\eta$	0,1140	0,0906	0,081	0,0785	0,0721	0,07

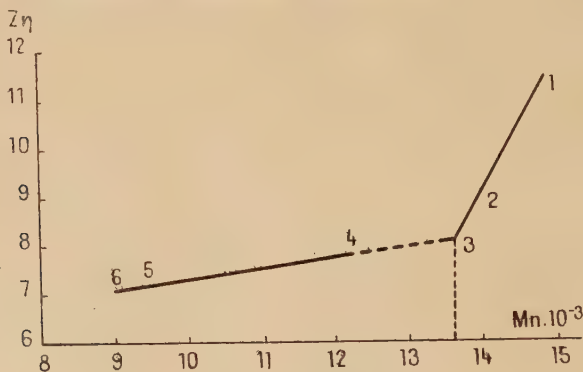


Diagramme XXXVII.

On voit que cette relation correspond à deux droites, à savoir : la fraction 1, 2 et 3 se plaçant sur une droite de forte pente et la fraction 4, 5 et 6 se plaçant sur une droite de pente moins forte.

Le croisement de ces droites prolongées donne un point angulaire ; ce que nous interprétons de la manière suivante : le polymère reste linéaire jusqu'à un poids moléculaire d'environ 13 000. Il apparaît ensuite des molécules ramifiées, ce qui provoque un accroissement rapide de la viscosité, qui toutefois continue à croître de façon régulière d'après une fonction linéaire. Le point angulaire peut être considéré comme un point de séparation entre les domaines d'existence des polymères ramifiés ou peut-être tridimensionnels.

S'il était une courbe, qui passe par 6 points, l'interprétation serait la même.

CHAPITRE IV

SOLUBILITÉS DES POLYMÈRES DE DIAMINOMONOACIDES

Ils sont difficilement solubles et exigent en général un solvant fortement polaire.

Les dérivés halogénés aromatiques ne les dissolvent pas à l'exception de quelques dérivés bromés qui les dissolvent à chaud.

Les amines aromatiques les gonflent et les dissolvent un peu à chaud.

Les cétones et les aldéhydes ne les dissolvent pas ; par contre, les amides et les acides aliphatiques inférieurs comme l'acide formique, acétique sont de bons solvants déjà à froid.

TABLEAU XXXVIII

Nature chimique	Nom	Pouvoir solvant
Dérivés halogénés.	Dichloréthane.	Non solvant.
	Chloroforme.	»
	Trichloréthylène.	»
	Tétrachlorure de C.	»
	Bromotoluène.	Faible solvant à chaud.
Alcool.	Méthanol.	Solvant à chaud.
	Ethanol.	»
	Propanol.	Non solvant.
	Alcool benzylique.	Solvant à chaud.
Mélange.	Alcool + chloroforme.	Gonflement et faible solvant.
Chlorhydrine du glycol.	Mono-chlorhydrine.	Solvant à chaud.
	Dichlorhydrine.	»
	Trichlorhydrine.	»
Amine aromatique.	Aniline.	Solvant à chaud.
	o-toluidine.	»
Dérivés nitrés.	Nitrobenzène.	Léger solvant avec gonflement.
Amides.	Formamides.	Solvant à chaud.
	Acétamides.	Solvant à chaud et à froid.
Acides.	Acide sulfurique.	Bon solvant.
	Acide formique.	Très bon solvant
	Acide acétique.	Bon solvant.
Acide halogène.	Ac. mo. et d. trichlor-acétique.	Très bons solvants.
Phénols.	Phénol et o-m-p-crésol.	Très bons solvants.
Aldéhydes phéniques.	Aldéhyde salicylique.	Très bon solvant.
Acides phénols.	Acide salicylique.	Très bon solvant.

CHAPITRE V

PARTIE DE LA MICROSTRUCTURE DES POLYMÈRES

A. — MESURES DYNAMOMÉTRIQUES (46) (31'''). — Nous avons cherché à déterminer les propriétés mécaniques de différentes polyamides par les mesures force-allongement des fibres obtenues, par extrusion à travers la filière de 0,3 mm. de diamètre et étirement jusqu'à déformation élastique (réversible). Nous avons calculé les caractéristiques pour les fibres dérivant de tétra, hexa et heptaméthylènediamine et déterminé les courbes d'hystérésis au moyen de l'appareil de Chevenard (46) (31'''). Ces courbes sont présentées comparativement à celle que forme le nylon industriel.

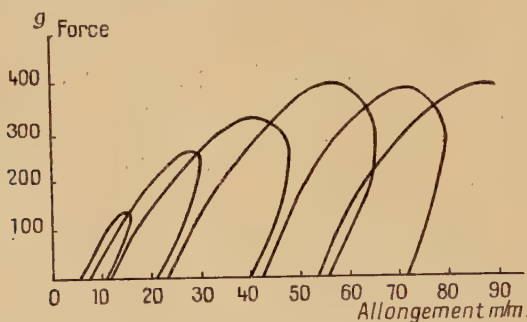


Diagramme XXXIX. — Polyamide non étiré.

TABLEAU XLII

Produit	Modul. d'élasticité GE	Coeffi- cient du travail CT o/o	Force de rupture	Allon- gement o/o	Nombre en deniers	Lon- gueur de rupture	Eprou- vette mm.	Résis- tance g. den.
Nylon .	6,54	83	420	14,3	120 [74]	15,3	5	5,6
Tétra .	3,23	49,2	491	24,38	9,5 (926)	4,66	5	0,59
Hexa .	4,26	92	90	8,74	143 (70)	12,87	5	1,3
Hepta .	2,93	87	45	8,74	154 (58)	6,93	5	0,79

De ce tableau, il résulte que nos fibres sont élastiques mais présentent une résistance très basse à la traction. Les plus solides sont celles provenant d'hexaméthylènediamine. Nous sommes arrivés dans les conditions optima à obtenir une fibre dont la résistance est 2,3 g./den.

Les études de Baker et Fuller ont prouvé que cette résistance dépend de la longueur de la chaîne du monomère, autrement dit de la distance entre les groupes polaires CONH après polycondensation. Plus la chaîne est courte, plus la fibre est résistante, à cause d'une plus grande quantité de liaisons hydrogène, liant les macromolécules entre elles. Par exemple, pour la polyadipoamide cette distance est 6 groupes méthyléniques ; pour la polyundécanoïamide elle est de

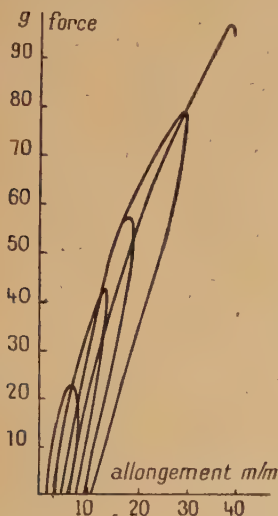


Diagramme XL. — Produit provenant de tétra.

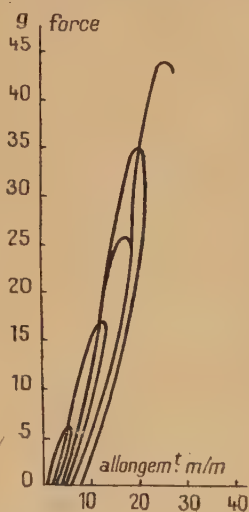


Diagramme XLI. — Polyamide provenant de hexaméthylènediamine.

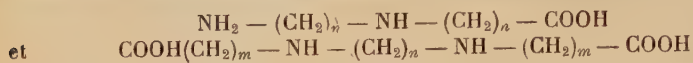
11 groupes méthyléniques, pour nos polyamides, elle est de 15 à 19 groupes méthyléniques entre les groupes polaires. La résistance varie ainsi en raison inverse de la longueur de chaîne.

Champetier indique que la présence de groupes méthyléniques en nombre pair, dans une polyamide, correspond à une faible distance entre les groupes polaires et à des liaisons hydrogène plus solides entre les chaînes, par contre la présence de groupes méthyléniques en nombre impair correspond à un éloignement des groupes carbonyles et les groupes — NH — des chaînes voisines ; la liaison hydrogène est donc plus faible.

Notre dérivé d'hexaméthylènediamine se comporte comme un composé à nombre pair de groupe méthylénique si on tient compte de la présence du groupe — NH —, il est plus solide que le dérivé d'hepta ; la longueur du chaînon 3 fois plus longue que celle du polyadipoamide contribue à affaiblir la fibre correspondant d'à peu près 3 à 1.

CONCLUSION

Au cours de notre travail, nous avons établi les conditions de formation de diamino-mono et diacides respectivement de la formule :



renfermant tous des groupes amines secondaires intercalés entre les groupes méthyléniques.

Nous avons étudié la polycondensation de ces dérivés, en vue de préciser les conditions dans lesquelles les groupes amines secondaires participent à la condensation, c'est-à-dire à la transformation des polymères linéaires thermoplastiques formés en premier lieu en polymères tridimensionnels, thermodurcis.

Cette étude a comporté des essais d'ordre chimique et des mesures physico-chimiques nombreuses.

Elle a été suivie par la détermination des propriétés physiques et mécaniques de divers polymères obtenus.

Par ailleurs, en vue de confirmer notre interprétation de certains phénomènes observés au cours de la polycondensation, nous avons été amenés à préparer des dérivés C et N méthylés de nos polyamides et à étudier leurs propriétés.

Les résultats de notre étude apportent ainsi une contribution à la connaissance des polyamides thermodurcissables

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie Tinctoriale
du Conservatoire National des Arts et Métiers,
Professeur DENIVELLE).

BIBLIOGRAPHIE

1. Collected papers op. W. H. CAROTHERS, *High Polymers*, vol. 1.
- 1' CAROTHERS. — Brevet Américain, n° 2 071 250.
2. BACKER et FULLER. — *J. A. Soc.*, 1942, **64**, 2393.
- 2' *Bull. J. Phys. Chim. B*, 1943, 55-61.
- 2'' CHAMPETIER et BONNET. — *J. Chim. Phys.*, 1943, **40**, 217.
- 2''' BAUER GOLDSTEIN et KONGER. — *Koll. Z.*, 1944, **106**, 187.
3. E. ECOCLIER. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 113.
- 3' CHAMPETIER et CHEVENARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **1**, 64.
4. BACKER et FULLER. — *J. Am. Soc.*, 1943, **65**, 1120.
5. STAUDINGER et JÖRDER. — *J. Prakt. Chim.*, 1942, **160**, 176.
- 5' STAUDINGER et JÖRDER. — Ueber die Kettenlagen der Reley, *Kunstseide u. Zellwolle*, n° 3, 1943.

6. H. MATTHIES. — *J. Prepl. Chem.*, 1943, **163**, 245.
7. NICHOLS. — *Colloid. Chem.*, Chapitre sur l'aspect colloïdal du nylon (Alex.).
8. G. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 635.
- 8' *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 638.
- 8'' TAYLOR. — *Salit. Chem.*, 1947, **7**, 448.
9. NORDLINGER. — *Ber. Chem. Ges.*, 1890, **23**, 2357.
11. FLASCHENTRAEGER et HALLE. — *Z. Phys. Chem.*, 1926, **159**, 286.
19. FLASCHENTRAEGER et HALLE et T. HOSOCCLA. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **192**, 245.
20. HALLE. — *Dissert.*, Leipzig. 1928.
21. CAROTHERS. — U. S. P. 2 071 253, 1937, L. P. Du Pont de Nemours.
22. SCHEIBER. — *Chem. Techn. Char Kunst. Harze*.
23. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877.
24. G. LEMPRAY. — *Ser. Mat. Plast.*, 1937, **13**, 357.
25. K. SARRE. — *Kunststoffe*, 1940, **30**, 109.
- 25' AELION. — *Thèse Paris*, 1947.
26. FUOSS et MEAD. — *J. Phys. Chem.*, 1943, **47**, 59.
27. GAVORET et J. DUCLAUX. — *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 41.
- 27' DOBRY. — Recherche de coacervation. *J. Chim. Phys.*, 1945, **109**, 42.
- 27'' *Kolloid Zeitsch.*, 1937, **79**, 91, Leichs Kronaman et Ways.
- 27''' DOBRY. — *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**, 92.
28. J. P. FLORY. — *J. Chim. Phys.*, 1942, **10**, 51.
30. MEYER WOLFF et BOISSANAS. — *Helv. Chim. Acta*, 1942, **23**, 430.
- 30' MONTAUX et LILLE. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1374.
- 30'' *Bull. J. Biol. Chim.*, 1941, **137**, 143.
- 30''' P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 372.
- 30'''' FUOSS et MEAD. — *J. Phys. Chem.*, 1943, **47**, 59.
- 30^v JULANDEN. — *Stheralias og Nitrocellulose*, 1945, **21**, 83.
- 30^{vi} IRUIN et MEYERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 911.
31. DOBRY. — *Thèse Paris*.
- 31' GROBER. — *Ultra-filtration*, Hermann et Cie, n° 957, 43.
- 31'' DOBRY. — *Technique de Laboratoire Loiseleur*, 1947, 67.
- 31''' MAILLARD. — *Elasticité de fibre textile*.
32. KUMMLER et PORTEUR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 911.
33. CAROTHERS. — U. S. Patent 2 130 948, 1938, et 2 190 770, 1940.
34. B. S. BIGGS FROCKE et EVERSON. — *Ind. Ing. Chem.*, 1946, **38**, 1016.
35. *Thèse Génas*, 1948.
36. EISTERT. — *Mésomérie et Tautométrie*.
37. WHITLAND. — *Theory of Resonance*.
38. LAUTZ. — *Berichte*, 1945, **5**, 256.
39. GATTERMANN. — *Travaux prat.*, 99.
40. SÖRENSEN. — Dosage des aminoacides, 56.
41. Brevet anglais sur prop. de dérivés méthylés de diamines (Brit. 561486) et Brevet américain, U.S. 2 387 873.
42. ZEISEL. — *Méthode Analyt. des Org. Chem.*
43. STAUDINGER. — *Kolloidchem. der hochmol. Verbindungen*.
45. PIGAGNOL. — *Macromolécules*, Dunod, Paris.
47. HOUBEN. — *Org. Chemie*.

ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DES CARBURES DE FER ET DE NICKEL

Par ROGER BERNIER

INTRODUCTION

Les carbures métalliques, principalement ceux du groupe du fer, ont fait l'objet de travaux très importants car ils présentent un grand intérêt tant du point de vue théorique, qu'au point de vue de leur application pratique. Le physicochimiste voit dans ces carbures des exemples, certes relativement peu nombreux, mais combien intéressants de combinaison métal-métalloïde. La connaissance de l'état d'ionisation du métal et du carbone, doit permettre d'établir la nature exacte d'un type particulier de liaison : « la liaison semi-métallique » qui soulève encore tant de discussions en chimie minérale. Le cristallographe se pose au sujet des carbures métalliques un certain nombre de questions : Quelle est la constitution de la maille cristalline ? Doit-on les considérer comme des solutions solides limites d'insertion ou comme des composés définis ? Faut-il établir une liaison cristallographique entre la maille du carbure et celle du métal ?

Le physicien s'y intéresse, lui aussi, car il recherche comment évoluent les propriétés magnétiques et électriques des métaux lorsqu'ils contractent des liaisons du type semi-métallique. L'intérêt du métallurgiste est en éveil au seul mot de « carbure », car ces composés en particulier la cémentite, constituent pour lui le pivot de la connaissance des aciers. L'étude de la structure, du mécanisme de formation, des propriétés, du comportement en fonction de la température de la cémentite et des carbures voisins, jette toujours de nouvelles clartés sur le rôle capital qu'ils jouent dans les aciers et les fontes ordinaires ou alliés.

Les attrait divers que présentent les carbures, expliquent pourquoi

certain auteurs se sont attachés à en déterminer la structure, pourquoi d'autres ont cherché à établir une relation entre la structure et le numéro atomique du métal, pourquoi d'autres enfin en ont fait une étude physicochimique.

On peut s'étonner, à juste titre, que jusqu'à présent, l'étude des carbures de la famille du fer n'ait été entreprise qu'à l'aide de l'analyse chimique, des rayons X avec parfois le secours de l'analyse dilatométrique, et que bien rares sont les études où l'analyse thermomagnétique ait joué un rôle primordial.

Nous avons repris l'investigation des carbures métalliques du groupe du fer en prenant comme technique de base l'analyse thermomagnétique de précision qui nous a permis de suivre la formation et l'évolution des carbures ; la détermination des structures par rayons X et d'autres techniques secondaires nous ont donné l'appui de leurs résultats.

Dès le début de nos essais, il nous est apparu de façon très nette que seuls des carbures purs, exempts de métaux étrangers, pouvaient conduire à des résultats cohérents et reproductibles. C'est pourquoi nous avons choisi leur préparation par synthèse à partir de produits spectroscopiquement purs, quitte à montrer par la suite leur identité avec les carbures rencontrés dans les techniques industrielles. Notre choix s'est porté sur les carbures de nickel et de fer du fait de leur importance du point de vue métallurgique et du point de vue de certaines opérations catalytiques. Nous avons ainsi préparé à l'état pur deux phases carburées du nickel ; la cémentite et les phases carburées dérivant des ferronickels.

Enfin, nous avons voulu montrer que nos techniques de travail pouvaient s'étendre à d'autres combinaisons métal-métalloïde : c'est la raison pour laquelle nous avons examiné les phases du système nickel-azote.

Notre travail sera donc exposé en quatre chapitres distincts :

CHAPITRE PREMIER. — *Etude des phases carburées du nickel.*

CHAPITRE II. — *Etude des phases nitrurées du nickel.*

CHAPITRE III. — *Préparation et étude thermomagnétique de la cémentite.*

CHAPITRE IV. — *Etude du système ternaire fer-nickel-carbone.*

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS SOLIDES CARBURÉES DU NICKEL

Dans une étude de l'évolution des catalyseurs Fischer au nickel, Le Clerc (1) a mis en évidence l'apparition d'une phase hexagonale paramagnétique se formant au cours de la catalyse aux dépens du nickel cubique à faces centrées. Ce n'est pas la première fois qu'est signalée dans la chimie du nickel, l'existence d'une telle phase se formant au contact d'atmosphères gazeuses. Rogersoll et De Vinney (2) ont indiqué l'obtention, par pulvérisation cathodique dans l'hydrogène, d'un nickel amorphe non ferromagnétique. Bredig et Allolio (3) précisèrent que ce corps cristallise en réalité dans le système hexagonal compact, les paramètres ayant pour valeur : $a = 2,684 \text{ \AA}$, $c = 4,382 \text{ \AA}$; $c/a = 1,633$. Cependant les quantités préparées par cette méthode sont si faibles qu'ils ne peuvent en étudier les propriétés. Aussi, afin de prouver l'existence du nickel hexagonal, Bredig et Bergkampft (4) en reprennent l'étude en effectuant la pulvérisation de tôles de nickel chimiquement pur sous faible pression d'hydrogène et d'azote. Dans ces deux cas, ils obtiennent un produit hexagonal dont les paramètres cristallins sont :

Dans l'hydrogène : $a = 2,66 \text{ \AA}$ $c = 4,29 \text{ \AA}$ $c/a = 1,61$

Dans l'azote : $a = 2,60 \text{ \AA}$ $c = 4,15 \text{ \AA}$ $c/a = 1,60$.

La détermination par microcombustion du pourcentage d'hydrogène, dans le produit pulvérisé dans ce gaz, n'a pu donner de résultats probants, ces auteurs s'étant heurtés aux mêmes difficultés que les précédents. Thomson (5) prétend d'ailleurs, que les derniers n'ont obtenu que des composés du nickel (hydrure et nitrure) alors que lui-même par une technique semblable appliquée dans le « rest-gas » et dans l'argon prépare un « nickel hexagonal » ayant comme paramètres : $a = 2,47 \text{ \AA}$, $c = 4,06$ et $c/a = 1,64$. Signalons enfin que Wyart et Colombani (6) l'ont également mis en évidence au cours de leurs récentes recherches sur les lames minces de nickel.

Ces différents auteurs n'ont pu conclure à l'existence certaine de la nouvelle variété allotropique hexagonale du nickel, l'obtention d'un composé Ni-H ou Ni-N n'ayant jamais été exclue, et l'analyse chimique ayant été impuissante à trancher la question.

L'étude du système Ni-C a révélé l'existence d'un carbure de nickel de structure hexagonale. Après Ruff et Bormann (7) qui ont

déterminé dans ses points essentiels le diagramme d'équilibre, Kasé (8) ajoute des détails sur la solubilité du carbone au-dessous de la température de l'eutectique (1318°). Il détermine ainsi l'existence d'un carbure de formule Ni_3C (6,38 o/o de C) qui se décompose en nickel et graphite par refroidissement.

Meyer et Schieffer (9) font, en 1927, la synthèse d'un carbure de nickel, contenant également 6,38 o/o de carbone environ, par passage d'oxyde de carbone à 270° sur du nickel réduit, dispersé par de l'amiant. La même méthode utilisée par H. A. Bahr et T. Bahr (10) leur donna un composé identique qui se révéla stable jusqu'à 320°. Jacobson et Westgren (11), reprenant le travail précédent, précisent que le carbure Ni_3C est hexagonal avec les paramètres $a = 2,646 \text{ \AA}$; $c = 4,329 \text{ \AA}$.

On est frappé par l'analogie des structure et paramètres de ce composé avec ceux obtenus par pulvérisation cathodique ou par évolution du nickel au cours de la synthèse Fischer (1).

A. — ÉTUDE DE LA PHASE CARBURÉE HEXAGONALE DU NICKEL

Nos premiers essais de préparation nous révélèrent que la phase hexagonale ne pouvait être obtenue que dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO pur alors qu'il nous était impossible de la préparer dans le vide ou dans l'hydrogène pur : la présence d'un gaz carburant était indispensable. Aussi avons-nous admis, comme hypothèse de travail, qu'il s'agissait d'un carbure de nickel. Nous le désignerons pour l'instant par le terme « phase hexagonale carburée ».

I. — PRÉPARATION. — Nos travaux eurent pour but la préparation de cette phase à l'état pur afin de faire l'étude de sa structure et de ses propriétés physicochimiques. C'est pourquoi nous avons recherché les conditions optima de son obtention dans le délai le plus court, en utilisant comme gaz carburants : le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et le CO pur, et comme produit de départ, du nickel réduit sur support de thorine (12).

Un certain nombre de facteurs, dont l'importance relative ressort de l'exposé de nos essais, interviennent dans la préparation de la phase carburée. Ceux-ci sont :

- La dispersion, c'est-à-dire la quantité de thorine adjointe au nickel.
- Le mode de précipitation et de réduction.
- La température de passage du gaz carburant.
- La durée de la carburation.

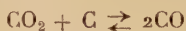
I. LA DISPERSION. — On appelle « dispersion », le pourcentage pondéral de thorine dans le mélange $\text{Ni} + \text{ThO}_2$. Celle-ci est déter-

minée exactement par le dosage électrolytique du nickel dans le produit brut de réduction. Nos essais ont porté sur une gamme de nickels dispersés de 0 à 50 o/o environ.

2. PRÉCIPITATION ET RÉDUCTION. — Le nickel est préparé à partir de solutions titrées de nitrate de nickel et de thorine de pureté contrôlée (exempte en particulier de fer et de cobalt). Les sels sont précipités de leur solution bouillante par du carbonate de potassium en solution. Un lavage très poussé à l'eau chaude élimine le carbonate en excès et le nitrate de potassium formé. Le lavage est mené jusqu'à neutralité à la phthaléine. La filtration se fait sur Büchner et le gâteau obtenu est séché à l'étuve à 110° de façon à en permettre la granulation. Celle-ci est effectuée par passage du précipité par pression au travers d'un tamis de numéro déterminé. Nous avons obtenu des produits de compacité différente en granulant le précipité ou non. Les grains sont ensuite séchés, puis réduits par l'hydrogène pur à 450° pendant des temps variables. On obtient un nickel noir, non pyrophorique et fortement ferromagnétique.

3. TEMPÉRATURE DE PASSAGE DU GAZ CARBURANT. — Le nickel réduit est introduit dans un tube pyrex d'un mètre de long et de 2 cm de diamètre. Nous utilisons pour chaque essai, environ 6 g. de produit. Le tube est logé dans un four dont la température est réglée et maintenue constante à $\pm 2^\circ$ près, grâce à un régulateur à mercure. La carburation a été étudiée à des températures variant de 150° à 200° pour le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et de 170° à 300° pour le CO pur. Le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ provient d'une usine de synthèse, transporté en bouteilles il contient du fer carbonyl formé aux dépens du tube par l'oxyde de carbone sous pression (13). On l'en débarrasse par passage du gaz sur des fragments de verre chauffés à 180-200°.

Les expériences menées dans le CO pur sont effectuées au moyen d'un gaz fabriqué par nos soins en utilisant la réaction de Boudouart (14) :



Il suffit de faire passer du CO_2 sur du charbon de bois dans un tube de Ni-Cr chauffé à 1 100° pour obtenir à la sortie de l'oxyde de carbone contenant en moyenne moins de 1 o/o de CO_2 que l'on peut d'ailleurs enlever par la potasse. Ce procédé a l'avantage sur ceux basés sur la destruction d'acide formique, de nécessiter un appareil bien plus simple et de pouvoir fonctionner en continu.

4. DURÉE DE LA CARBURATION. — Les temps de passage du gaz varient de 24 heures à 20 jours. Après leur carburation, les produits sont refroidis jusqu'à la température ordinaire dans le gaz carburant avant leur mise à l'air libre. L'analyse structurale aux rayons X

TABLEAU I

Carburation du nickel par le mélange gazeux : CO + 2H₂.

Dispersion en Thorine	Température	Durée	Systèmes cristallins en présence	Etat magnétique du produit carburé	Remarques sur la préparation du produit
≤ 1 o/o	170°	3 j.	c. f. c.	ferromagnétique	réduit 5 h. à 450°
<i>idem</i>	170°	21 j.	c. f. c.	<i>idem</i>	réduit 5 h. à 450° granulé et non granulé
5 o/o	170°	15 j.	hex. comp. + c. f. c.	ferromagnétique moyen	réduit 9 h. à 450° granulé
10 o/o	180°	15 j.	hex. comp. + c. f. c. faible	peu ferromagnétique	réduit 6 h. à 450°
12 o/o	160°	20 j.	hex. comp. + c. f. c. très faible	très peu ferromagnétique	<i>idem</i>
<i>idem</i>	175°	3 j.	<i>idem</i>	<i>idem</i>	<i>idem</i>
<i>idem</i>	200°	6 j.	hex. comp. + c. f. c.	peu ferromagnétique	<i>idem</i>
13,5 o/o	170°	24 h.	hex. comp.	paramagnétique	granulé réduit 5 h. à 450°
22 o/o	170°	24 h.	hex. comp.	paramagnétique	<i>idem</i>
42 o/o	180°	18 j.	hex. comp. + c. f. c.	ferromagnétique	granulé et réduit 4 h. à 450°
<i>idem</i>	170°	18 j.	<i>idem</i>	<i>idem</i>	<i>idem</i>

TABLEAU II

Carburation du nickel dans le CO pur à 170°.

Dispersion en Thorine	Systèmes en présence après 4 jours de carburation	Etat magnétique	Systèmes en présence après 15 jours de carburation
0	c. f. c. seul	ferromagnétique	c. f. c. seul
12 o/o	c. f. c. intense + hex. assez faible	ferromagnétique	hex. + c. f. c. à égalité d'intensité
47 o/o	hex. pur : raies diffuses	paramagnétique	<i>idem</i>

Carburation du nickel pur à 270°-300° dans CO pur.

Durée de la carburation en jours	0 jour	1 jour	2 jours	6 jours	8 jours
Systèmes en présence	Ni brut de réduction c. f. c.	c. f. c. + hex.	<i>idem</i>	c. f. c. + hex. intense	<i>idem</i>
Etat magnétique	ferromagnétique	<i>idem</i>	<i>idem</i>	peu ferromagnétique	<i>idem</i>

permet de juger de l'état du produit. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus (tableaux n^{os} I et II).

CONCLUSION. — Nous voyons que la carburation du nickel réduit, au moyen de gaz carburant, dépend de trois facteurs principaux : la température, le temps, la dispersion, et d'un certain nombre de facteurs secondaires : mode de préparation, compacité (15).

1° DANS LE MÉLANGE $\text{CO} + 2\text{H}_2$. — a) *La température.* — La carburation du nickel peut avoir lieu entre 150° et 200°.

b) *Le temps.* — Il semble que la carburation s'effectue très rapidement et que l'on aboutit à une répartition des phases cubique à faces centrées et hexagonale qui dépend de la dispersion, de la température, et même du débit du gaz (16). Ainsi, par exemple, pour le nickel à 42 o/o de thorine il y a apparition de la phase hexagonale au bout de quelques jours puis l'évolution s'arrête, bien que la carburation ait duré deux mois environ. Remarquons que le fait ne peut être imputé à un encrassement du nickel, celui-ci étant nettoyé à l'éther plusieurs fois par semaine.

c) *La dispersion.* — Elle joue un rôle capital. En effet, la phase hexagonale ne peut être obtenue aux différentes températures étudiées, pour le nickel pur sans support, ou pour des dispersions intérieures à 1 o/o. Pour des dispersions comprises entre 1 à 10 o/o ou supérieures à 30 o/o, le système cubique à faces centrées reste présent quelle que soit la durée de la carburation.

d) *Conditions optima d'obtention de la phase hexagonale.* — Comme nous le constatons les trois facteurs précédents sont étroitement liés. Le but poursuivi étant la préparation la plus rapide de la phase hexagonale à l'état pur, nous avons déterminé la combinaison température-temps-dispersion, la plus favorable à notre recherche. Nous avons trouvé que la carburation totale est obtenue dans un délai

de 24 heures environ, par passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 170° sur des nickels dont la dispersion varie de 12 à 25 o/o de thorine. Notons que cette durée est nettement plus courte que celle indiquée dans les ouvrages allemands où elle atteint parfois plusieurs semaines.

2° DANS LE CO PUR. — Il nous a été impossible à 170° d'obtenir la carburation totale du nickel pur. Un produit à 13,5 o/o de thorine identique à celui qui se carbure en 24 heures dans le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ne donne le système hexagonal à égalité avec le système cubique (par comparaison des intensités de raies) qu'au bout de 4 jours. Seul, dans ce délai, un produit à 47 o/o de thorine s'est intégralement carburé. On peut mettre en évidence dans ce gaz, comme nous l'avons fait pour $\text{CO} + 2\text{H}_2$, le rôle primordial de la dispersion liée à la température de carburation. On peut également déterminer pour chaque température le seuil de dispersion favorable à l'obtention rapide de la phase hexagonale.

Dans ces deux études de carburation, par $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO pur, on peut constater que la thorine joue un rôle important. Quelle est son action ? Agit-elle en tant que dispersant ou comme « promoteur » de la carburation (17) ? On rencontre des divergences d'opinions à ce sujet. Notre avis est que la

thorine dans sa co-précipitation avec l'hydrate de nickel sépare les grains de celui-ci les uns des autres, qu'au cours de la réduction par l'hydrogène à 450° il y a formation de cristaux métalliques de grosseur différente : les grains fins se carbureraient rapidement, les grains plus gros restant inaltérés. Ceci semble en accord avec le fait que nous aboutissons à une répartition : carbure hexagonal et phase cubique à faces centrées. La quantité de thorine, influant sur la grosseur des grains, agirait sur le pourcentage de nickel carburé.

La comparaison des études menées dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et dans CO pur permet de préciser le rôle de l'hydrogène au cours de la carburation de produits semblables à 170° . Sur un graphique (fig. 1) nous portons en abscisses les pourcentages de thorine et en ordonnées le pourcentage approximatif de carbure hexagonal dans le produit. Cette courbe nous révèle qu'à 170° , le degré de carburation atteint des stades diffé-

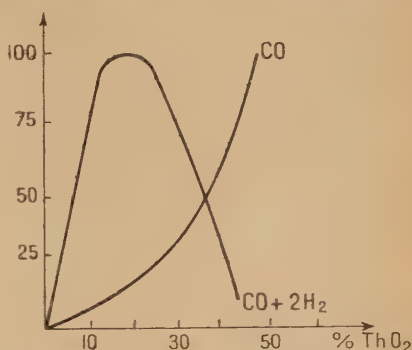


Fig. 1. — Variation du pourcentage de carbure de nickel formé dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et CO à 170° en fonction de la dispersion en thorine.

rents suivant la composition du gaz carburant utilisé. Ces phénomènes peuvent s'interpréter en considérant qu'il se produit des réactions au contact du nickel telles que : $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ et $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$. On conçoit que ces réactions qui permettent la carburation ont, à température identique, un rendement qui dépend de la composition du gaz et de la dispersion du nickel.

II. ETUDE CHIMIQUE. — Cette étude nous permet de préciser la nature de la phase hexagonale et de montrer que nous étions bien en présence d'un composé nickel-carbone. Cependant, elle ne put nous donner qu'une idée approximative de sa composition. En effet, l'analyse nous indique la présence de l'hydrogène et du carbone ; un dosage à la grille nous en fournit les pourcentages respectifs. Or, l'hydrogène peut provenir d'hydrogène absorbé par le nickel au cours de sa réduction (le dosage à la grille sur un nickel brut de réduction nous a fourni un pourcentage à peu près régulier d'environ 1 o/o d'hydrogène) ; ou d'hydrocarbures à longue chaîne que des lavages prolongés aux solvants n'ont pu enlever. Le carbone peut se trouver dans la maille du nickel ou déposé sur celui-ci. Il peut provenir également d'hydrocarbures paraffiniques déposés sur le nickel et enfin de gaz absorbés (CO_2 , CO, hydrocarbures) non extraits par le dégazage. Ceci nous montre que les dosages ne peuvent rien donner de précis sur la formule exacte de cette phase. Voici cependant les résultats trouvés sur différents nickels carburés :

a) Nickel à 10 o/o de thorine, presque totalement carburé :

1° Après lavage à l'éther très poussé puis dégazage à une température d'environ 400° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 1 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 4 \text{ o/o}$.

2° Après lavage de 10 heures dans le toluène bouillant (Sohxlet) puis dégazage dans un bain d'huile à 310° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 0,8 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 4,3 \text{ o/o}$.

b) Nickel à 22 o/o de thorine totalement carburé :

Après lavage de 10 heures dans le toluène bouillant puis dégazage dans un bain d'huile à 310° : $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 1,1 \text{ o/o}$; $\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 7,22 \text{ o/o}$.

c) Le dosage de ces éléments sur le nickel à 47 o/o de thorine totalement carburé dans le CO pur, nous a donné :

$$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{Ni}]} = 2 \text{ o/o} ; \frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 12 \text{ o/o}.$$

La formule Ni_3C proposée par certains auteurs correspond à :

$$\frac{[\text{C}]}{[\text{Ni}]} = 6,7 \text{ o/o}.$$

Les essais précédents montrent que les dosages donnent des résultats variables selon le mode de lavage du produit : il y a donc certainement, outre le carbone à l'état carbure, du carbone provenant d'hydrocarbures (résultat constaté par Meyer (9)) et du carbone déposé. Il est difficile dans ces conditions de préciser la formule du carbure hexagonal. L'analyse chimique nous a permis de préciser la présence d'un pourcentage de carbone assez important, pourcentage compatible avec la formule Ni_3C .

III. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes sont exécutés suivant la méthode Debye-Scherrer, avec anticathode de fer ou de cuivre. La prise des clichés avec étalon de NaCl et dépouillement au microphotomètre a permis le calcul des paramètres avec une bonne précision.

Avant carburation, le diagramme révèle la structure cubique à faces centrées du nickel : raies nettes et très fines. Au centre du diagramme on peut apercevoir quelques raies floues de thorine. La valeur du paramètre a tiré de la raie 222 (CuK_α) est de : $3,316 \text{ \AA} \pm 0,001$. Après carburation le diagramme totalement différent conduit à un dépouillement qui correspond à celui d'un système hexagonal compact (Voir dépouillement tableau III).

TABLEAU III. — Dépouillement.

Phase carburée hexagonale. $\text{CuK}\alpha = 1,537$ filtrée par Ni.

N°	I	d_{hkl} observés	Plans réflecteurs	d_{hkl} calculés avec : $a = 2,646 \text{ \AA}$ $c = 4,320 \text{ \AA}$
1	m	2,29	1 010	2,291
2	m	2,17	0 002	2,160
3	tF	2,025	1 011	2,024
4	F	1,570	1 012	1,5718
5	F	1,321	1 120	1,3230
6	F	1,221	1 013	1,2194
7	f	1,143	2 020	1,1456
8	m	1,128	1 122	1,1285
9	m	1,107	2 021	1,1073
10	f	1,082	0 004	1,0800
11	f	1,011	2 022	1,0122
12	f	0,9760	1 014	0,9769
13	m	0,8967	2 023	0,8966
14	f	0,8665	2 130	0,8661
15	F	0,8500	2 131	0,8492
16	F	0,8366	1 124	0,8366

Les valeurs des paramètres tirées des raies :

$$d_{11\bar{2}2} = 1,128_5 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d_{20\bar{2}4} = 1,107_3 \text{ \AA}$$

$$\text{sont :} \quad a = 2,64_6 \text{ \AA} \quad c = 4,32_0 \text{ \AA} \quad c/a = 1,63_3$$

Nous avons pu enregistrer par cette méthode des variations très faibles dans les valeurs de a et de c pour différents carbures. Celles-ci étant de l'ordre de la précision des mesures nous ne pouvons conclure si elles correspondent à des teneurs différentes en carbone. La méthode des diagrammes en retour qui eût pu trancher la question s'est révélée inapplicable, les raies obtenues étant trop larges.

IV. — ETUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Le Clerc a montré que la phase hexagonale carburée paramagnétique est instable et se transforme rapidement dans le vide en donnant naissance à du nickel cubique à faces centrées. L'analyse thermomagnétique est donc une technique de choix pour mettre en évidence l'apparition du nickel lors de la destruction du carbure. Les courbes ont été effectuées à l'aide de l'appareil classique dont on a amélioré la précision grâce à une impor-

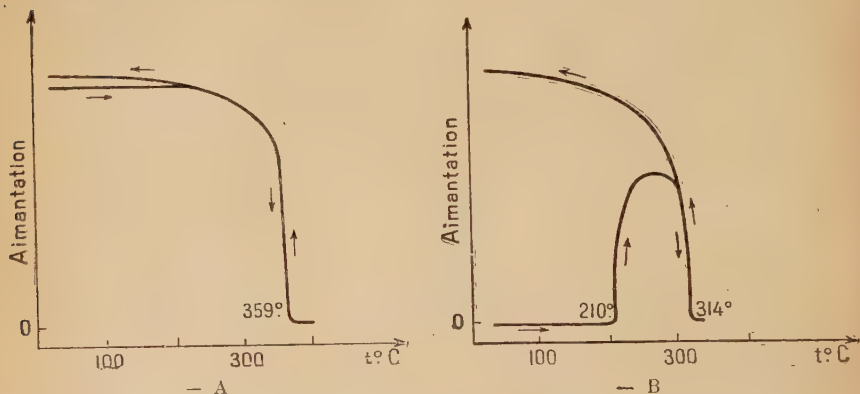


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique du nickel à 22 o/o de thorine.

— A : Réduit ; — B : Carburé.

tante amplification en ordonnées (aimantation) et en abscisses (température). Les températures sont déterminées à un degré près à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh dont on mesure la force thermoélectrique avec un potentiomètre de précision.

Nous avons effectué les analyses sur plusieurs échantillons totalement carburés à 13,5 o/o et 22 o/o de thorine préparés dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$, et à 47 o/o de thorine, préparé dans le CO pur. Les courbes étant parfaitement semblables et reproductibles au point de vue aspect et températures caractéristiques, nous n'exposerons que celles obtenues avec le nickel à 22 o/o de thorine (fig. 2-1 : brut de réduction ; fig. 2-2 : après carburation).

L'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal nous montre que le produit a une aimantation nulle à température ordinaire. Au cours du chauffage elle s'accroît brusquement à 210° , et s'annule à 314° . A partir de 340° nous opérons le refroidissement. L'aimantation réapparaît à 314° et ne cesse de s'accroître jusqu'à la température ambiante. Au cours du cycle thermomagnétique, est donc apparu à la suite d'une transformation irréversible à 210° un composé ferromagnétique dont le point de Curie est à 314° . Le diagramme X révèle que la structure hexagonale a disparu pour faire place à une structure cubique à faces centrées qui possède un paramètre supérieur à celui du nickel pur ($3,529 \text{ \AA}$ au lieu de $3,516 \text{ \AA}$). Ce composé issu du carbure hexagonal diffère donc du nickel cubique à faces centrées par son point de Curie et son paramètre.

Cette analyse pose, en définitive, trois problèmes que nous allons résoudre successivement (18) :

1° Quelle est la nature de la phase ferromagnétique cubique à faces centrées qui provient de l'évolution sous vide du carbure hexagonal ?

2° Quelle est la nature exacte de la transformation à 210° ?

3° Quelle est la nature physicochimique, et la composition de la phase hexagonale carburée ?

1° ÉTUDE DE LA PHASE CARBURÉE CUBIQUE A FACES CENTRÉES DU Ni. —

Les trois faits suivants :

— que le composé ferromagnétique cubique à faces centrées se forme lors de l'évolution de la phase hexagonale carburée ;

— qu'il a un point de Curie à 314° ;

— qu'il possède un paramètre un peu supérieur ($3,529 \text{ \AA}$) à celui du Ni ($3,516 \text{ \AA}$) nous ont conduit à l'hypothèse qu'il s'agissait d'une phase carburée dérivant du nickel cubique à faces centrées par insertion de carbone dans le réseau cristallin.

S'il en est ainsi, il doit être possible de rejoindre le nickel pur par décarburation progressive de ce composé. C'est bien ce qui a été obtenu par deux voies différentes :

a) *Par recuits sous vide.* — Ils ont été effectués sous forme de cycles thermomagnétiques où le chauffage est poussé successivement jusqu'à 350° , 375° ... 630° . Les courbes montrent une augmentation progressive du point de Curie, celui-ci passant de 314° à 322° au cours du premier cycle, à 339° au cours du second. Il est obtenu à 340° après chauffage à 650° . Un recuit d'une heure sous vide à 1000° nous donne à nouveau le point de Curie à 359° , et le paramètre cristallin est revenu à $3,516 \text{ \AA}$. Donc, au fur et à mesure que la température de recuit croît, le point de Curie de la phase étudiée passe de 314° à 359° , tandis que son paramètre rétrograde de $3,529 \text{ \AA}$ à $3,516 \text{ \AA}$.

Ainsi, l'analyse chimique nous ayant révélé le pourcentage important de carbone dans les produits ayant subi la carburation, l'analyse thermomagnétique nous permet d'affirmer que la phase cubique à faces centrées, provenant de la destruction du composé hexagonal est une solution solide de carbone dans le nickel. La montée des points de Curie par recuit, traduit une « graphitisation » progressive et acheminement vers le nickel pur.

b) *Par recuits dans l'hydrogène.* — Connaissant l'action décarburente de l'hydrogène sur les aciers, nous avons pensé que ce gaz agirait de même sur la phase cubique à faces centrées carburée du nickel. Après destruction de la phase hexagonale à la suite d'un cycle

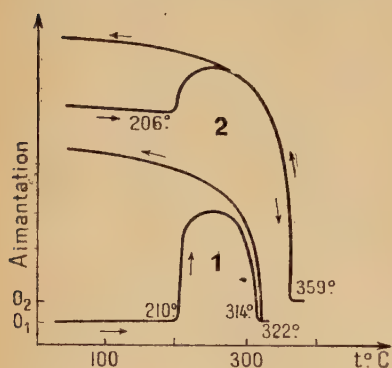


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique de la phase carburée hexagonale.

1^{er} cycle : sous vide.

2^e cycle : dans un courant d'hydrogène.

thermomagnétique sous vide jusqu'à 350° (fig. 3-1), nous effectuons sur la phase cubique à faces centrées restante, une analyse thermomagnétique dans un courant d'hydrogène (fig. 3-2). La courbe présente un accroissement de l'aimantation à 206° ainsi qu'un point de Curie réversible à 359°. La première anomalie (à 206°) indique une transformation du composé ferromagnétique. Cette transformation conduit à un corps ayant les caractéristiques du nickel pur, comme le révèlent son paramètre et son point de Curie. Nous montrons ainsi, qu'à 206° commence la décarburation de la phase cubique à faces centrées carburée.

Cette décarburation est plus rapide et plus poussée dans l'hydrogène que dans le vide puisque nous obtenons le nickel pur comme terme final après un seul chauffage à 360°.

Ces divers résultats font apparaître que la phase cubique à faces centrées carburées semble un stade transitoire entre le nickel pur et le carbure hexagonal. S'il en est ainsi, nous devons pouvoir la mettre en évidence, directement, au cours de la carburation du nickel. C'est bien ce que nous avons constaté par l'étude structurale et thermomagnétique de produits ayant subi une carburation partielle : il y a en premier lieu, formation, aux dépens du nickel, d'une phase cubique à faces centrées carburée qui disparaît peu à peu au fur et à mesure qu'apparaît le carbure hexagonal. Ces faits se traduisent :

— Aux rayons X par la contraction et l'affaiblissement de l'intensité

des raies du système cubique à faces centrées et renforcement progressif des raies du système hexagonal.

— A l'analyse thermomagnétique, par l'apparition sur les courbes d'une queue d'hétérogénéité révélant une gamme de points de Curie échelonnée (produits non homogènes), ainsi que par des aimantations initiales décroissant avec l'augmentation du degré de carburation.

Représentation cristallographique. — Nous interprétons la formation de la phase carburée cubique à faces centrées au point de vue cristallographique de la façon suivante : La maille du nickel étant définie par les 4 atomes de coordonnées $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; il existe une lacune centrale dont les coordonnées sont : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Cette lacune a un rayon de $0,515 \text{ \AA}$ du même ordre de grandeur que le rayon qu'on attribue habituellement au carbone inséré dans un réseau métallique. La possibilité d'insérer un atome de carbone pour 4 atomes de nickel donnerait comme limite supérieure possible à l'insertion, un pourcentage de 4,86 o/o de carbone qui correspond à la formule Ni_4C . Il semble y avoir analogie de ce composé avec Fe_4N . Cependant, nous ferons remarquer que cette phase peut aussi être comparée à l'austénite. L'occupation de toutes les lacunes dans ce carbure donnerait un pourcentage de carbone inséré de 5,1 o/o (Fe_4C). Or, il y a saturation à $1\ 145^\circ$ pour 1,7 o/o de carbone et à 720° pour 0,85 o/o ce qui montre qu'il n'y a qu'un tiers des lacunes occupées à $1\ 145^\circ$ et un sixième à 720° . Il est probable que l'occupation totale de lacunes d'une maille ne peut être obtenue qu'à la condition que la lacune ait un rayon déterminé pour un métalloïde donné. Or son rayon est, dans le fer γ , de $0,53 \text{ \AA}$, valeur inférieure à celle trouvée dans la cémentite : $0,55 \text{ \AA}$. Le fait que l'austénite ne correspond pas à Fe_4C peut donc s'expliquer par une lacune de rayon insuffisant. Le même raisonnement peut s'appliquer à la solution solide carburée cubique à faces centrées du nickel : la formule Ni_4C n'est que l'expression, du point de vue cristallographique, de la limite supérieure possible que peut atteindre la solution solide cubique à faces centrées nickel-carbone.

Cette phase apparaît donc :

— Comme produit d'évolution irréversible du carbure hexagonal.

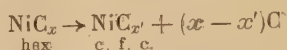
— Comme produit intermédiaire au cours de la carburation du nickel. Ces deux faits confirment que la phase hexagonale du nickel est une phase carburée et conduisent à admettre que sa teneur en carbone est supérieure à celle de la phase cubique à faces centrées.

2° ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION A 210° . — Les résultats précédents ont mis en évidence le passage à 210° d'une phase carburée hexagonale à une phase carburée cubique à faces centrées. Nous pouvons maintenant préciser la nature de ce phénomène.

— Ce ne peut être une transformation allotropique réversible du genre $\text{Fe}_x \rightleftharpoons \text{Fe}_y$: la courbe thermomagnétique s'y oppose (fig. 2-B).

— Ce ne peut être une transformation allotropique irréversible du genre $\text{Fe}_2\text{O}_{3-y} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3-x} + y$: l'analyse thermique dans l'azote du carbure hexagonal montre que le passage en phase cubique à faces centrées est endothermique. En outre on ne pourrait comprendre l'existence simultanée de deux phases de même composition au cours de la carburation.

— C'est donc une destruction avec changement de composition chimique et par suite de propriétés. Elle doit s'effectuer suivant le processus :



avec $x > x'$ et $x' \leq 1/4$ (limite de Ni_4C).

3° NATURE PHYSICOCHEMIQUE EXACTE DE LA PHASE HEXAGONALE. — Le dernier problème soulevé par l'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal est celui de sa nature exacte. Il peut être, soit un composé défini, soit une solution solide d'insertion de carbone dans un assemblage hexagonal compact d'atomes de nickel. Dans l'équation de destruction précédente, la question est donc de savoir, si, dans la formule NiC_x , x est constant ?

Nous avons essayé de résoudre ce problème par deux voies différentes :

a) *Par rayons X* — Si x est constant, nous devons constater une invariabilité des paramètres a et c pour différents carbures ; mais, comme nous l'avons indiqué précédemment, les mesures de précision faites par la méthode de Debye-Scherrer avec étalon de NaCl , donnent des variations de paramètres de l'ordre de la précision de leur détermination. La méthode des diagrammes en retour est inutilisable par suite du flou des raies et d'une diffusion trop importante. Les rayons X ne nous apportent donc aucun renseignement.

b) *Par analyse thermomagnétique*. — A des teneurs différentes de carbone dans l'assemblage hexagonal, doit correspondre des variations dans les constantes physicochimiques de la phase, en particulier sur sa température de destruction ; ainsi que des valeurs de x' variables (x' représentant la quantité de carbone dans la phase cubique à faces centrées carburée provenant de la destruction, dans des conditions identiques, de la phase hexagonale). Nous avons donc cherché à faire sortir le carbone d'une phase hexagonale pure, sans la détruire. Le fait que le composé reste paramagnétique vérifie l'absence de destruction.

Ce but a été atteint par deux moyens différents :

1° PAR RECUIT SOUS VIDE. — Nous chauffons sous vide des échantillons d'un carbure hexagonal, à des températures croissantes comprises entre 100° et 200°, inférieures à la température de destruction instantanée (210°). L'analyse thermomagnétique de ces produits présentent des courbes ayant une allure semblable à celle de la figure 2-B mais la destruction apparaît à des températures différentes.

T° du recuit	T° de destruction	T° du point de Curie
100°	210°	314°
160°	225°	327°
180°	235°	345°

Ainsi l'élévation de la température du chauffage sous vide du composé hexagonal provoque :

- La montée de sa température de destruction.
- Une élévation du point de Curie de la phase cubique à faces centrées carburée provenant de la décomposition du carbure hexagonal.

2° PAR RECUIT DANS L'HYDROGÈNE. — En s'appuyant sur les propriétés décarburantes de l'hydrogène, nous avons cherché à décarburer légèrement le carbure hexagonal.

Pour suivre très exactement l'action décarburante, nous avons effectué ce recuit dans le four même de l'appareil thermomagnétique en chauffant le produit jusqu'à apparition du ferromagnétisme (fig. 4-1). A ce moment, le produit est rapidement refroidi puis analysé sous vide (fig. 4-2). L'analyse nous indique une température de destruction à 250° et un point de Curie à 350°. Ainsi un chauffage dans l'hydrogène a eu les mêmes effets que les recuits sous vide : la décarburation de la phase hexagonale. L'analyse thermomagnétique nous permet donc de prouver que la phase carburée hexagonale est une solution solide de carbone dans un assemblage hexagonal compact d'atomes de nickel.

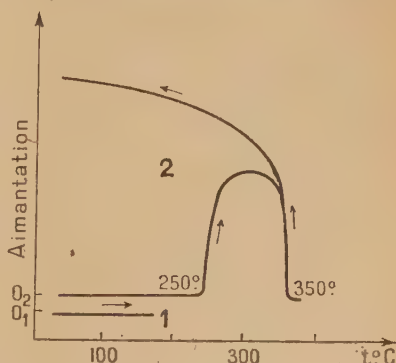


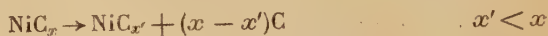
Fig. 4. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal.
1^{er} cycle : dans un courant d'hydrogène.
2^e cycle : sous vide.

Représentation cristallographique.

Nous interprétons cette solution solide, au point de vue cristallographique, par l'insertion d'atomes de carbone dans les lacunes d'un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. La maille élémentaire hexagonale compacte est définie par deux atomes de nickel de coordonnées : 0, 0, 0 et $1/3, 2/3, 1/2$ ou $2/3, 1/3, 1/2$. Les coordonnées de la lacune sont $2/3, 1/3, 1/4$ ou $2/3, 2/3, 3/4$. Elle a pour rayon 0,55 Å en prenant comme rayon atomique du nickel la valeur $a/2 = 1,32$ Å. Une représentation de la maille montre qu'il existe une lacune pour trois atomes de nickel, ce qui conduit à Ni_3C comme formule possible pour la limite de la solution solide hexagonale : la teneur en carbone est alors de 6,38 o/o de carbone.

B. — ETUDE DE L'ÉVOLUTION DU CARBURE HEXAGONAL DANS DIFFÉRENTS GAZ

Les auteurs qui ont étudié les composés nickel-carbone indiquent pour leur température de destruction ainsi que pour leur domaine d'existence des valeurs très variables. Cela tient à ce que ces chercheurs n'ont pas assez prêté attention, ainsi que nous allons le montrer, à l'atmosphère environnant leur carbure. En effet, la mise en évidence du mécanisme de destruction du carbure hexagonal suivant le processus :



permet de comprendre le rôle prépondérant de l'atmosphère sur la stabilité du carbure : suivant que celle-ci sera neutre (vide), carburante (CO), ou décarburante (H_2),

le carbure se détruira plus ou moins rapidement. En prenant comme référence le comportement sous vide, nous avons comparé l'action de différentes atmosphères en effectuant l'analyse thermomagnétique du carbure hexagonal dans l'azote, le CO pur, et l'hydrogène (19).

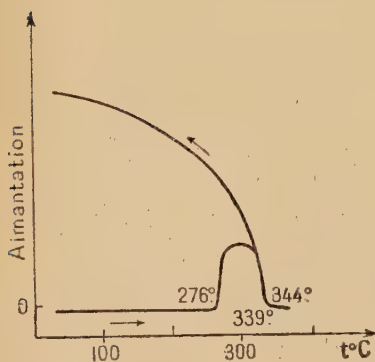


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'azote.

1° CAS DE L'AZOTE. — Ce gaz étant habituellement considéré comme inerte, nous espérions que le carbure s'y comporterait comme dans le vide. Or, si la courbe (fig. 5) est bien analogue

à celle effectuée sous vide, elle indique par contre que la phase hexagonale commence à se détruire à partir de 276° et que la phase cubique à faces centrées formée, a un point de Curie à 339° au chauffage, et à 344° au refroidissement. Ainsi nous constatons :

— Une température de destruction supérieure à celle observée sous vide (210°).

— Un point de Curie inférieur à celui du nickel traduisant la formation, au cours de la décomposition, d'une solution solide carburée cubique à faces centrées.

— L'azote ne se conduit donc pas comme gaz inerte vis-à-vis du carbure. C'est un fait reconnu des métallurgistes que l'azote favorise la cémentation des aciers par l'oxyde de carbone en aidant à la diffusion du carbone. Il est probable que par une action analogue, l'azote permet une décarburation lente du carbure hexagonal et une lente évolution vers la phase cubique à faces centrées.

2° CAS DE L'HYDROGÈNE (fig. 6). — Une analyse thermomagnétique menée dans un courant d'hydrogène pur nous fournit une courbe semblable à celle obtenue sous vide mais dont les anomalies se placent à des températures nettement différentes.

— La destruction du carbure s'effectue à 171° au lieu de 210° et l'augmentation de l'aimantation qui en résulte est beaucoup plus importante que sous vide.

— L'aimantation disparaît à 359° (point de Curie du nickel pur) et réapparaît réversiblement à la même température.

Cette analyse montre que :

a) Dès 171° l'hydrogène est capable d'enlever du carbone au carbure hexagonal ce qui provoque le passage en phase cubique à faces centrées.

b) La décarburation se poursuit sur ce composé jusqu'à l'élimination totale du carbone de la solution solide. Ce fait est mis en évidence par l'obtention du point de Curie à 359° .

3° CAS DU CO PUR (fig. 7). — Nous avons effectué dans ce gaz une série de cycles thermomagnétiques poussés à des températures de plus en plus élevées.

— Au cours du premier cycle la température atteinte étant de 360°

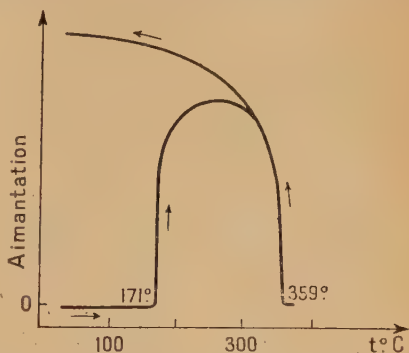


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'hydrogène.

nous ne rencontrons ni anomalie de destruction ni, par suite, de point de Curie. La courbe de refroidissement revient rigoureusement sur l'horizontale : la phase hexagonale n'a subi aucune évolution.

— Au second cycle, mené jusqu'à 440° , la courbe, au chauffage, reste une horizontale, ne présentant aucune particularité. Au refroidissement elle indique un point de Curie à 355° avec apparition d'une aimantation relativement faible. Il y a eu, là, début de transformation du carbure hexagonal en une phase cubique à faces centrées très légèrement carburée.

— Un troisième cycle poussé à 550° donne une courbe présentant un point de Curie réversible à 355° ainsi qu'une intensité d'aimantation finale plus importante qu'après le second cycle. De cette étude nous déduisons que :

a) Le CO pur s'oppose à la décarburation de la phase hexagonale carburée.

b) La destruction s'effectue lentement dès 450° environ.

c) La phase cubique à faces centrées qui résulte de cette décomposition est légèrement carburée comme l'indiquent son point de Curie (355°) et son paramètre ($3,518 \text{ \AA}$) très proche de ceux du nickel pur.

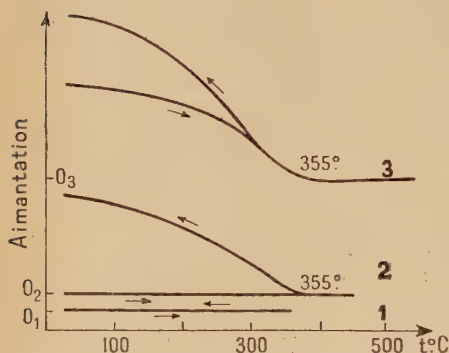


Fig. 7. — Analyse thermomagnétique du carbure de nickel hexagonal dans un courant d'oxyde de carbone.

Nous voyons que l'évolution du carbure est relativement lente et l'on comprend pourquoi différents auteurs lui attribuent des températures de destruction variables comprises entre 380° et 700° (9-10). En résumé, l'étude de l'action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur le carbure hexagonal, révèle pour celui-ci des domaines d'existence très nettement différents. La température de début de destruction est de 171° dans l'hydrogène, de 450° dans le CO pur. Il est probable que, dans un mélange de ces deux gaz, celle-ci varie entre ces deux limites d'une façon continue. Ainsi, nous expliquons la possibilité de préparer le carbure hexagonal dans l'oxyde de carbone à des températures nettement différentes de celles permises par le mélange ($\text{CO} + 2\text{H}_2$). Ces résultats acquièrent une certaine importance dans la considération des phénomènes catalytiques de la synthèse Fischer, Le Clerc et Lefebvre ayant montré que la formation de la phase hexagonale diminuait le rendement en hydrocarbures liquides.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

1° Nous avons pu préparer à l'état pur un carbure de nickel par passage à 170° du mélange ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) ou de CO pur à 300°, sur du nickel réduit, dispersé par de la thorine.

2° On peut considérer que sa structure résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion provoque l'apparition d'une série de termes à teneur légèrement différente en carbone qui aurait pour limite supérieure : Ni_3C . Cette limite est compatible avec les résultats de l'analyse chimique.

3° Le carbure hexagonal du nickel est paramagnétique. Il se transforme rapidement dans le vide à 210° en une phase carburée ferromagnétique de structure cubique à faces centrées.

4° Cette phase carburée est une solution solide dérivant du nickel par insertion de carbone dans les lacunes du réseau cubique à faces centrées en donnant une série de termes dont la limite supérieure pourrait correspondre à Ni_4C . Cette insertion provoque une évolution des propriétés physicochimiques du nickel : augmentation de son paramètre cristallin, diminution de son intensité d'aimantation, et abaissement de son point de Curie de 359° à 314°. Lors de la carburation du nickel cette solution solide est un stade intermédiaire obligatoire qui prévient l'apparition de la phase hexagonale.

5° Le carbure hexagonal évolue différemment suivant les atmosphères dans lequel on le recuit. Dans l'azote la destruction s'effectue à 276° : dans le CO aucune transformation n'apparaît avant 450° : le CO s'oppose à la décarburation ; dans l'hydrogène, il y a réaction dès 171° et la décarburation se poursuit jusqu'au nickel pur : l'action décarburente de l'hydrogène déjà constatée en sidérurgie se manifeste également sur les phases carburées du nickel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

1. LE CLERC et LEFEBVRE. — *C. R.*, 1939, **208**, 1650.
2. INGERSOLL et DE VINNEY. — *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 86.
3. BREDIG et ALLIOLO. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, A **126**, 41.
4. BREDIG et BERGMANN. — *Z. Phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein, 1931, **172**.
5. THOMSON. — *Nature*, 1929, **123**, 912.
6. WYART et COLOMBANI. — *C. R.*, 1942, **215**, 129.
7. RUFF et BORMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1914, **88**, 386.
8. KASÉ. — *Sc. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, 1925, **19**, I, 173.
9. MEYER et SCHEFFER. — *Rev. Trav. Chim. P. B.*, 1927, **46**, 1.

10. H. A. BAHR et T. BAHR. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 2177.
11. JACOBSON et WESTGREN. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **20**, 361.
12. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948 (5), **15**, 1073.
13. PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, **9**, 875.
14. BOUDOUART. — *Ann. Chim. Phys.*, 1901, (7), **24**, 5.
15. MICHEL, BERNIER et LE CLERC. — *Colloque sur « l'Adsorption et la Cinétique hétérogène »*. Lyon, Sept. 1949. *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 269.
16. CRAXFORD. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **289**, 576.
17. CRAXFORD. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **289**, 580.
18. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), **16**, 199.
19. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), **16**, 365.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA NITRURATION DU NICKEL

L'étude du carbure hexagonal de nickel nous a révélé que les atomes de nickel adoptent facilement la répartition spatiale du système hexagonal compact sous l'action d'un métalloïde de faible rayon atomique entrant en insertion. Il était intéressant de rechercher si d'autres métalloïdes que le carbone ne provoqueraient pas des phénomènes analogues. La facilité que présente l'azote de donner des composés d'insertion ainsi que la valeur très proche de son rayon atomique de celle du carbone nous amena à essayer d'insérer cet élément dans le réseau cristallin du nickel.

Alors que de nombreux nitrures, en particulier ceux du fer (1) ont été étudiés très en détail, peu de renseignements existent au sujet des nitrures de nickel. Vournazos (2) indique la formation de N_2Ni_3 en chauffant $(CN)_2Ni$ et NiO anhydre dans l'azote, à l'arc électrique. Il obtient un produit non ferromagnétique qui, fondu avec de la soude, donne un dégagement d'ammoniac. Smits (3) prépare un nitrure de nickel pulvérulent en chauffant du nitrure de magnésium avec du chlorure de nickel anhydre.

Beilby et Henderson (4) obtiennent un nitrure de formule Ni_3N (7,5 o/o d'azote en poids) par passage d'ammoniac sur du nickel finement divisé à des températures comprises entre 400° et 500°. Hägg (5) indique l'obtention d'une solution solide cubique à faces centrées d'azote dans le nickel par passage d'ammoniac à 300°.

Enfin Bredig et Bergkampft (6) par pulvérisation cathodique de nickel dans l'azote, préparent ce qu'ils supposent être du nickel hexagonal mais qui est, selon toute vraisemblance, un nitrure. Les paramètres de celui-ci sont : $a = 2,60 \text{ \AA}$; $c = 4,15 \text{ \AA}$; $c/a = 1,60$.

I. — PRÉPARATION. — Nous avons dirigé nos recherches vers la nitruration, par l'ammoniac, du nickel réduit, en utilisant le même appareillage et les mêmes techniques que pour l'étude de la carburation. Nos essais sont effectués aux températures suivantes : 170° ; 250° et 550°. Ils portent sur des nickels réduits dispersés par de la thorine : le taux de dispersion allant de 0 à 50 o/o environ.

Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi (7) :

— Seules, les expériences menées à 170° nous permettent d'obtenir une phase hexagonale compacte.

— Cette phase ne peut être formée qu'à partir de nickel dispersé.

— Elle n'a pu être préparée à l'état pur : il subsiste toujours du nickel cubique à faces centrées.

— De même que pour la formation du carbure de nickel, l'obtention d'une phase hexagonale dépend d'un certain nombre de facteurs dont les principaux sont : la dispersion, et la température du passage de l'ammoniac. Ces facteurs doivent être fixés à des valeurs bien déterminées si l'on veut obtenir une transformation rapide.

Si, ainsi que nous le présumons, nous sommes en présence d'un composé nitruré du nickel, il doit être possible de caractériser et d'effectuer le dosage de l'azote.

II. — ETUDE CHIMIQUE. — a) Qualitativement l'azote a été mis en évidence :

1° Par le réactif de Nessler. Après avoir dégazé le produit longuement à 100° sous vide nous l'avons immergé dans l'eau.

Initialement, aucune réaction positive n'est obtenue : ce qui prouve que nous n'avons pas d'ammoniac adsorbé. Progressivement, avec le temps la réaction devient positive, donne une coloration brune et après quelques jours d'immersion, un précipité brun très intense. L'eau décompose donc très lentement la phase hexagonale en libérant de l'ammoniac.

2° Par attaque du produit par les acides et déplacement de l'ammoniac par de la soude :

L'ammoniac est caractérisé par son odeur et sa réaction au réactif de Nessler.

b) Quantitativement, le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldhal a donné pour un échantillon où la phase hexagonale est nettement présente un pourcentage d'azote de 2,2 o/o.

Ainsi, l'analyse chimique nous permet de préciser que le composé hexagonal obtenu par passage d'ammoniac sur du nickel réduit, est un nitrure de nickel. Elle ne peut cependant en donner sa formule car le pourcentage d'azote déterminé ne représente pas la quantité maximum que le nickel puisse fixer, les rayons X ayant montré que le produit analysé était composé de deux phases différentes : l'une cubique à faces centrées, l'autre hexagonale compacte.

III. — EVOLUTION THERMOMAGNÉTIQUE SOUS VIDE. — L'analyse thermomagnétique d'un produit renfermant les deux phases (hexagonale et cubique à faces centrées) révèle que l'aimantation décroît régulièrement puis disparaît au chauffage à 342° , elle réapparaît réversiblement à cette température au refroidissement avec une intensité très supérieure à son intensité initiale. Le produit a donc évolué et cette évolution est confirmée par les rayons X qui montrent que la phase hexagonale a complètement disparu.

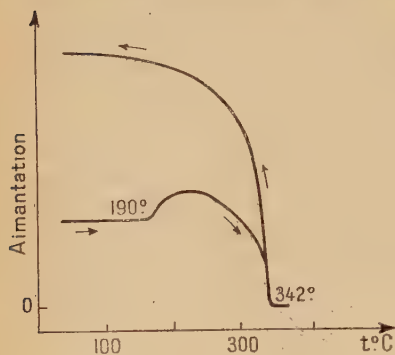


Fig. 8. — Analyse thermomagnétique sous vide du nitrure de nickel hexagonal.

Nous avons voulu saisir cette disparition en effectuant une analyse thermomagnétique dans un champ plus élevé. Nous obtenons alors une courbe analogue à la précédente mais où apparaît un point de décomposition vers 180° - 190° (fig. 8).

Cette étude permet de préciser que :

— Le nitrure de nickel hexagonal est paramagnétique.

— Qu'il se détruit aux environs de 190° en donnant naissance à une phase cubique à faces centrées ferromagnétique.

— Cette phase cubique à faces centrées est comparable à celle qui existe initialement dans le

produit brut de nitruration comme le révèle la valeur du point de Curie unique à 342° inférieur à celui du nickel pur.

IV. — ETUDE STRUCTURALE AUX RAYONS X. — Les diagrammes des produits ayant subi la nitruration montrent qu'aux raies du système cubique à faces centrées initial notablement affaiblies se superpose un système de raies appartenant à un assemblage sensiblement compact dont le dépouillement est donné dans le tableau suivant. La valeur des paramètres tirés des raies $d_{11\bar{2}2}$ et $d_{20\bar{2}1}$ est :

$$\begin{aligned} a &= 2,668 \text{ \AA} \\ c &= 5,294 \text{ \AA} \end{aligned} \quad c/a = 1,609.$$

De même que pour la phase hexagonale carburée du nickel, nous avons constaté de faibles variations des paramètres a et c pour différents nickels nitrurés, variations de l'ordre de la précision des mesures. La phase cubique à faces centrées existant simultanément avec la phase hexagonale, a un paramètre de $3,521 \text{ \AA}$ supérieur à celui du nickel ($3,516 \text{ \AA}$). Il y a donc nitruration du nickel dans le

*Dépouillement.*Phase nitrurée hexagonale. $\text{CuK}\alpha = 1,537$ filtrée par Ni.

N°	I	d_{hkl} observés	Plans réflecteurs	d_{hkl} calculés avec : $a = 2,668 \text{ \AA}$ $c = 4,294 \text{ \AA}$
1	m	2,32	1 $\overline{0}10$	2,310
2	m	2,14	0 002	2,147
3	tF	2,044	1 011	2,035
4	F	1,569	1 012	1,5728
5	m	1,332	1 120	1,334
6	m	1,218	1 013	1,2170
7	f	1,157	2 020	1,1553
8	m	1,132	1 122	1,1330
9	m	1,114	2 021	1,1160
10	f	1,074	0 004	1,0733
11	f	1,017	2 022	1,0174
12	f	0,9736	1 014	0,9735
13	m	0,9005	2 023	0,8990
14	tf	0,8738	2 130	0,8734
15	m	0,8560	2 131	0,8548
16	m	0,8382	1 124	0,8363

système cubique à faces centrées avant passage en phase hexagonale. Ainsi, les rayons X en accord avec l'étude thermomagnétique montrent que la nitruration du nickel par l'ammoniac à 170° donne naissance, en premier lieu, à une solution solide d'insertion d'azote dans le nickel : cette insertion provoquant une augmentation du paramètre et un abaissement du point de Curie du métal pur. Après saturation par l'azote du réseau du nickel cubique à faces centrées, qui pourrait avoir lieu pour une insertion assez faible, les atomes de nickel prennent un assemblage hexagonal compact qui admet un pourcentage d'azote inséré plus important.

V. — ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Des considérations cristallographiques, en tout point identiques à celles faites sur les carbures de nickel, permettent seules de fixer les formules correspondant aux limites de l'insertion dans les deux phases nitrurées. Nous déterminerons ainsi Ni_4N comme limite supérieure possible dans le réseau cubique à faces centrées et Ni_2N pour le nitrure hexagonal.

a, *Dans le système cubique à faces centrées.* — La rayon de la lacune est de $0,52 \text{ \AA}$. Il existe une lacune pour 4 atomes de nickel.

Ceci laisse donc supposer comme limite d'insertion 5,6 o/o d'azote en poids ce qui correspond à la formule Ni_4N .

b) *Dans le système hexagonal compact.* — Le rayon de la lacune est de 0,543 Å, nous avons une lacune pour 3 atomes de nickel. La limite d'insertion dans cet assemblage serait donc Ni_3N avec un pourcentage d'azote de 7,5 o/o.

On constate donc une fois de plus l'analogie très marquée entre les solutions solides d'insertion du nickel et du fer. Ce dernier donne toute une gamme de solutions solides : dans la phase α ; dans la phase γ ; Fe_4N ; Fe_3N ; Fe_2N (1).

Le rayon des lacunes dans le fer γ valent : 0,551 Å ; dans Fe_4N : 0,556 ; Å dans Fe_3N : 0,552 Å. Ces valeurs sont très proches de celles que nous trouvons pour nos deux solutions solides $\text{Ni} - \text{N}$.

Remarque. — Nous tenons à préciser que les formules de nitrures de nickel exposées ci-dessus ne correspondent qu'à des limites cristallographiques possibles à l'insertion de l'azote dans des assemblages spatiaux cubique à faces centrées et hexagonal compact d'atomes de nickel. Il est fort possible qu'il y ait passage du système cubique à faces centrées au système hexagonal pour un pourcentage d'azote inséré dans le réseau cubique à faces centrées très éloigné de la valeur correspondante à la saturation de ce réseau. Ceci résulte du fait que le dosage chimique nous donne une valeur (2,2 o/o) bien inférieure au pourcentage demandé pour Ni_4N (5,6 o/o). L'analogie avec le fer de l'insertion d'azote dans le réseau cubique à faces centrées du nickel pourrait être, non pas avec Fe_4N , mais avec la phase α nitrurée qui n'admet que 0,53 o/o d'azote en insertion ou avec la phase γ nitrurée qui tolère de 1,98 à 2,75 o/o.

VI. — ETUDE DE LA STABILITÉ DU NITRURE HEXAGONAL DE NICKEL. —

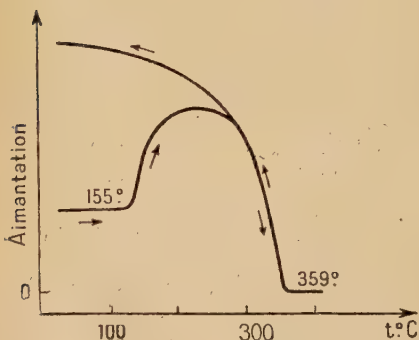


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique de nitrure de nickel hexagonal dans un courant d'hydrogène.

Les analogies rencontrées jusqu'ici dans le comportement du carbure et du nitrure hexagonal, nous ont conduit à examiner l'évolution du nitrure en présence de différents gaz. C'est pourquoi nous avons effectué l'analyse thermomagnétique de produits nitrurés dans des courants d'hydrogène et d'azote (8).

a) Evolution en présence d'hydrogène :

La courbe (fig. 9) montre au chauffage une anomalie de

destruction à 155° . L'aimantation disparaît à 359° et réapparaît réversiblement au refroidissement. L'hydrogène agit donc dès 155° en enlevant de l'azote à la phase hexagonale. Celle-ci se transforme en phase cubique à faces centrées nitrurée qui subit elle-même une dénitruration totale avant que l'on atteigne le point de Curie du nickel.

b) Evolution en présence d'azote :

La courbe (fig. 10-1) montre qu'un chauffage jusqu'à 380° dans l'azote ne produit aucune autre anomalie qu'un point de Curie réversible à 350° . Le diagramme X du produit final révèle que la phase hexagonale est demeurée intacte. Des recuits successifs suivis par diagrammes X indiquent que la phase hexagonale nitrurée se détruit dans l'azote vers 450° environ. L'azote a donc tendance à s'opposer à la destruction. Nous avons voulu saisir de près l'évolution dans ce gaz en précisant l'état du nitrure hexagonal après le chauffage effectué dans l'azote jusqu'à 380° (voir fig. 10-1). Pour cela le produit ayant subi ce traitement a été analysé dans un courant d'hydrogène (fig. 10-2). La courbe indique une destruction à 177° et un point de Curie réversible à 359° . Ceci confirme que la phase hexagonale n'est pas détruite après recuit à 380° dans l'azote mais qu'il s'effectue cependant une dénitruration partielle, ce qui donne une température de destruction plus élevée que par analyse directe dans l'hydrogène (voir fig. 9). Par suite nous montrons que la phase nitrurée hexagonale est, comme la phase carburée, une solution solide d'insertion d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel.

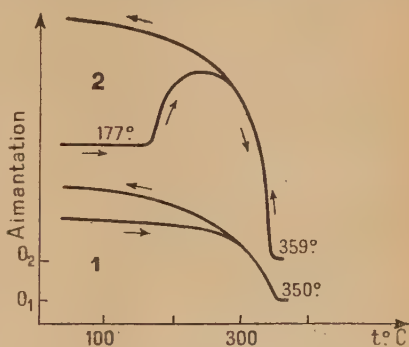


Fig. 10. — Analyse thermomagnétique du nitrure de nickel hexagonal

1^{er} cycle : dans un courant d'azote.

2^e cycle : dans un courant d'hydrogène.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

1^o Par passage d'ammoniac à 170° , sur du nickel réduit dispersé par de la thorine, nous avons préparé un nitrure de nickel paramagnétique de structure hexagonale compacte. Ce composé n'a pu être obtenu pur, une phase cubique à faces centrées restant toujours présente.

2° On peut admettre que sa structure résulte de l'insertion d'atomes d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion provoque l'apparition d'une série de solutions solides à teneur variable en azote qui, du point de vue cristallographique, pourrait avoir Ni_3N comme terme limite.

3° Le nitrure hexagonal de nickel se détruit dans le vide vers 190° en donnant une phase nitrurée ferromagnétique cubique à faces centrées.

4° Cette phase nitrurée est une solution solide dérivant du nickel par insertion d'azote dans les lacunes du réseau cubique à faces centrées. Cette insertion donne lieu à une gamme de solutions solides dont la limite serait Ni_4N si toutes les lacunes étaient occupées par le métalloïde; elle provoque un abaissement du point de Curie du nickel concomitant à une augmentation de son paramètre cristallin. Ce composé est le stade transitoire obligatoire, lors de la nitruration, entre le nickel pur et le nitrure hexagonal.

5° Le nitrure hexagonal, comme le carbure, évolue différemment suivant l'atmosphère dans laquelle il est chauffé. Dans l'hydrogène, dès 155° se produit la dénitruration qui se poursuit jusqu'au nickel pur. Par contre, l'azote empêche la décomposition du nitrure qui ne s'effectue dans ce gaz qu'à partir de 450° .

En conclusion, dans ces deux premiers chapitres, nous aboutissons à des résultats analogues pour l'évolution du nickel lors de sa carburation et de sa nitruration. Nous trouvons, dans les deux cas qu'il y a entrée facile du métalloïde, carbone ou azote, dans le réseau cubique à faces centrées. Il semble que le réseau ne puisse se déformer au point que la composition atteigne la formule Ni_4C ou Ni_4N que les considérations cristallographiques permettaient d'envisager comme limite supérieure. Si l'action carburante ou nitrurante se poursuit, les atomes de nickel sont poussés à se répartir suivant un autre assemblage, hexagonal compact, qui permet un degré d'insertion plus élevé que le système cubique à faces centrées.

La structure hexagonale compacte du nitrure et du carbure de nickel ne permet pas de conclure à l'existence d'une nouvelle variété allotropique du nickel ayant cette structure, pas plus que la répartition hexagonale compacte qu'adoptent les atomes de fer dans le nitrure Fe_2N ne révèle l'existence d'une forme hexagonale du fer.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. G. HÄGG. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, 8, 455.
EISENHUTT et KAUPP. — *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 392.
LEHRER. — *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 460.
CHRÉTIEN et MATHIS. — *C. R.*, 1949, 228, 91.

2. VOURNAZOS. — *C. R.*, 1919, **468**, 889.
3. SMITS. — *Rec. Trav. Chim.*, 1896, **15**, 135.
4. BEILBY et HENDERSON. — *J. Chem. Soc.*, 1901, **79**, 1201.
5. HÄGG. — *Nova acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis*, 1929, **4**, 7.
6. BREDIG et BERGKAMPF. — *Z. Phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein 1931, 172.
7. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, [5], **16**, 365.
8. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, [5], **16**, 365.

CHAPITRE III

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DE LA CÉMENTITE

L'étude du carbure hexagonal du nickel nous a permis de prendre en main une méthode générale de préparation des carbures, et de mettre en évidence un phénomène d'évolution avec rejet de carbone, « graphitisation » analogue à celle qui est constatée lors de la destruction de la cémentite. C'est pourquoi, nous avons cherché à appliquer nos techniques d'investigation à l'étude du carbure de fer et à apporter ainsi à la connaissance de ce composé si important, des éléments nouveaux.

La cémentite a déjà fait l'objet d'un très grand nombre de travaux auxquels sont attachés les noms des plus grands métallurgistes. Un premier groupe de chercheurs a essayé de séparer la cémentite par voie chimique ou électrolytique d'alliages fer-carbone, de fontes et d'aciers ordinaires, de fontes et aciers spéciaux. Nous trouvons dans la littérature de très nombreuses études. Citons parmi celles-ci, celles de : Westgren (1), Westgren et Phragmen (2), Hendricks (3), Rothery (4), Travers et Diebold (5).

En consultant ces travaux nous constatons d'importantes divergences qui ont entraîné de longues controverses. Les oppositions portent (si nous nous en tenons aux travaux récents) sur les caractéristiques suivantes :

a) Le pourcentage de carbone contenu dans les carbures extraits par Westgren (1) dans ses premiers travaux est assez variable : 6,85 ; 8,9 ; 11,65 o/o. Il est à présent fixé en des limites plus précises par suite probablement de meilleures méthodes d'isolement du carbure : Travers et Diebold donnent 6,6 o/o (à 1 o/o près), Rothery et Raynor : 6,58 o/o (la valeur théorique pour Fe_3C étant de 6,67 o/o).

b) Les paramètres cristallins. Le tableau suivant en résume quelques valeurs :

Westgren (1)	Hendricks (3)	Lipson et Petch (15)	Rothery (4)
$a = 4,53 \text{ \AA}$	$4,518 \text{ \AA}$	$4,5144 \text{ \AA}$	$4,5155 \text{ \AA}$
$b = 5,11 \text{ \AA}$	$5,069 \text{ \AA}$	$5,0787 \text{ \AA}$	$5,0773 \text{ \AA}$
$c = 6,77 \text{ \AA}$	$6,736 \text{ \AA}$	$6,7297 \text{ \AA}$	$6,7265 \text{ \AA}$

c) La température du point de Curie :

Seitz (6) donne 200° environ : Chevallier (7) 210° en accord avec l'anomalie dilatométrique de Chevenard et Portevin (8) ; Mittasch et Kuss (9) 215° ...

d) Le domaine de la stabilité de la cémentite :

Cette question a été particulièrement étudiée par un très grand nombre de métallurgistes, car la graphitisation est à l'heure actuelle un des problèmes les plus importants de la métallurgie des produits ferreux. A ce propos, nous rencontrons dans la littérature les opinions les plus diverses : Chevenard et Portevin (8) dans l'étude de fontes au silicium indiquent une température de début de graphitisation allant de 600° à 875° . Suivant K. Honda (10) et Yap (11), la cémentite est stable de la température de l'eutectique (1153°) jusqu'à 950° et d'après eux il serait impossible au graphite de se former soit directement à partir d'alliages fer-carbone durant la solidification, soit indirectement à partir de la cémentite, à température supérieure à 950° . Archer (12) établit qu'il est difficile, voire peut-être impossible de produire du graphite dans des alliages fer-carbone ; par contre Schwartz (13) montre que le graphite peut être formé dans des alliages fer-carbone relativement purs à des températures comprises entre 630° et la température de l'eutectique. Plus récemment dans une étude très poussée, Wells (14) prouve que la stabilité de la cémentite croît avec la température et montre cependant qu'elle peut être décomposée en graphite et ferrite entre 700° et 1125° . Notons enfin que Lipson et Petch (15) détruisent partiellement une cémentite de synthèse par un recuit de 17 heures à 600° en obtenant le plus souvent de la ferrite et parfois un corps inconnu (d'après eux, Fe_2C).

Les divergences rencontrées par les auteurs précédents sont dues à des impuretés présentes dans les aciers et qui se retrouvent nécessairement dans les cémentites qui en sont extraites (Rothery extrait sa cémentite d'acier hypereutectoïde contenant 0,5 o/o de manganèse, 0,1 o/o de silicium, et environ 1 o/o de titane... Travers et Diebold, de fonte blanche à 3,4 o/o de carbone contenant des traces de man-

ganèse et 0,3 o/o de silicium). En outre, ces auteurs ne tiennent pas compte de l'azote et de l'hydrogène que peuvent contenir leurs alliages, le pourcentage d'hydrogène pouvant d'ailleurs être augmenté par le mode de séparation électrolytique du carbure, car il est loin d'être évident que cette attaque laisse la cémentite intacte.

Le travail de Portevin, Guillet et Bastien (16) montre que de faibles teneurs en Cr, W, Mo, Ti, Co, B, ... peuvent modifier de façon importante la température du point de Curie; Morrogh et W. J. Williams (17) ont constaté que de nombreux métaux donnent avec le fer, des carbures complexes, et ont une action sur les propriétés de la cémentite, en particulier sur sa stabilité.

Un second groupe d'auteurs, d'ailleurs moins nombreux, a essayé de préparer la cémentite par synthèse; citons Hofman (18), Bahr (19), Lipson et Petch (15). Ils opèrent en général par passage d'oxyde de carbone sur du fer divisé ou sur du sesquioxyde de fer. Les deux premiers cités ont obtenu une cémentite impure, souillée de fer et magnétite; quant à Lipson et Petch ils indiquent seulement qu'ils obtiennent une cémentite ne présentant pas de raies X très fines.

La cémentite étant ferromagnétique et se détruisant en ferrite et graphite, on peut s'étonner que l'on n'ait pas encore utilisé la méthode thermomagnétique pour en faire l'étude. Cette méthode ayant donné d'innombrables résultats dans le domaine des oxydes de fer il y avait lieu de penser *a priori* qu'elle devait nous mener à des indications importantes sur les propriétés magnétiques et sur la stabilité de la cémentite.

Nous nous sommes proposé de préparer de la cémentite pure par la méthode de synthèse qui nous a permis d'obtenir le carbure de nickel; puis, d'extraire le carbure d'alliages fer-carbone purs et de faire la comparaison des produits ainsi obtenus. Nous avons commencé par la méthode de synthèse qui nous paraissait plus facilement accessible.

A. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DE LA CÉMENTITE

I. — PRÉPARATION. — Nous avons cherché à obtenir la cémentite soit directement à partir de ses éléments, soit en utilisant l'action carburante du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$. La formation du carbure est décelée par analyse thermomagnétique: cette technique nous permet de suivre la carburation par l'appréciation de la quantité de carbure formé.

a) *Carburation par le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$.* — Nous avons fait agir le mélange gazeux sur du fer divisé réduit, ou sur du sesquioxyde de fer, tous deux de grande pureté. Les essais de carburation sont

effectuées à 560° et à $1\ 000^{\circ}$. Avant leur mise à l'air libre, les produits sont refroidis jusqu'à la température ordinaire dans le courant gazeux. A 560° quelle que soit la nature du corps de départ, après quatre jours de carburation, nous obtenons un produit noir contenant du carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone (réaction de Boudouart) au contact du fer. Ce composé n'est pas pyrophorique. A $1\ 000^{\circ}$, le produit obtenu au bout de deux jours de carburation est gris acier.

Dans l'un et l'autre cas, au terme final de leur carburation ces composés se sont révélés être de la cémentite pure tant à l'analyse thermomagnétique qu'aux rayons X.

b) *Par mélange de fer divisé et de carbone.* — Il nous est apparu, au cours de la carburation du nickel, combien l'état cristallin joue un rôle important dans la formation du carbure : nous avons pu agir sur cet état en modifiant le taux de dispersion du nickel par de la thorine. Dans le cas présent, afin d'éviter la présence de thorine, nous avons utilisé du fer très fin provenant de la décomposition de fer carbonyle. Quant au carbone nous en avons essayé des échantillons d'origine différente. L'essai de synthèse de la cémentite s'effectue par recuit sous vide du mélange fer et carbone à 800° pendant 24 heures.

1^o Avec un carbone provenant de la combustion incomplète de l'acétylène, il ne se forme que très peu de carbure.

2^o Par contre l'utilisation de carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone au contact du fer à 600° , a permis d'obtenir de meilleurs résultats. Ce carbone fait l'objet d'un tri magnétique très soigné et l'absence de carbure de fer, avant recuit, dans le mélange fer-carbone préparé, est vérifiée par analyse thermomagnétique. Après le recuit de 24 heures à 800° une quantité importante de cémentite s'est formée.

Il apparaît donc possible de préparer la cémentite par recuit de ses éléments à condition de les choisir dans un état de cristallisation convenable.

II. — CONTRÔLE CHIMIQUE. — L'analyse chimique nous a permis d'apporter deux documents importants sur l'état d'ionisation du fer contenu dans la cémentite :

1^o Dans ce carbure, le fer métallique a totalement disparu comme le révèle la réaction négative au réactif spécifique du phosphotungstate de sodium (les produits incomplètement carburés, contenant donc de la ferrite libre, donnent avec ce réactif une coloration bleue intense).

2^o Une attaque acide de la cémentite fait passer tous les atomes de fer à l'état ferreux : il n'y a donc pas d'atomes ionisés sous forme Fe^{3+} comme dans Fe_3O_4 , par exemple.

III. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes de Debye-Scherrer (anticathode de fer) des produits préparés par carburation par $\text{CO} + 2\text{H}_2$, sont identiques et présentent les raies caractéristiques de la cémentite : raies très nombreuses, fines et intenses. Ces diagrammes s'accordent bien avec la structure connue de la cémentite et donnent à $1/100$ d'Å près, les distances des plans réticulaires indiqués par Hendricks (3). Ils révèlent cependant une faible variation des distances intercrystallines entre les échantillons préparés à 560° et à $1\,000^\circ$.

IV. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — L'étude thermomagnétique de la cémentite (20) a conduit :

1° A la détermination précise de la température du point de Curie et à la mise en évidence de légères variations de composition.

2° A identifier complètement la cémentite de synthèse à celle qui est présente dans les aciers et dans les fontes.

1. *Détermination du point de Curie.* — Grâce à la sensibilité de notre appareil, nous avons pu constater que les cémentites, préparées dans $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 560° et à $1\,000^\circ$ ont des points de Curie légèrement différents : les premières l'ont à 210° et les secondes à 216° . Ce fait laisse prévoir des degrés de carburation légèrement différents entre ces échantillons, ce que laissait déjà soupçonner l'existence des faibles variations des paramètres cristallins. Afin de confirmer cette hypothèse nous avons procédé à des essais de décarburation progressive comme nous l'avions fait pour le carbure de nickel. La cémentite, préparée à 560° (point de Curie 210°) a été soumise à :

a) *Des recuits sous vide.* — Un recuit en ampoule scellée sous vide, de 15 heures à 825° , provoque la montée du point de Curie de 210° à 214° . Un nouveau chauffage de 16 heures à 900° le fait passer à 216° (une destruction partielle de la cémentite a eu lieu pendant ce dernier traitement).

b) *Un recuit dans l'hydrogène.* — Un chauffage de 3 heures à 500° dans l'hydrogène pur fait monter le point de Curie de 210° à 215° .

Ainsi les deux traitements de décarburation progressive élèvent le point de Curie de la cémentite de 210° à 215° - 216° . Les conclusions qui s'imposent sont :

— Que la cémentite tolère de légers écarts à la composition stœchiométrique qu'on lui attribue.

— Que les cémentites préparées à haute température sont plus pauvres en carbone que celles préparées à basse température, ces différences de teneur en carbone entraînant des variations légères des paramètres et du point de Curie.

— Que nous sommes en présence d'un nouvel élément permettant d'expliquer les divergences rencontrées dans les valeurs attribuées au point de Curie de la cémentite.

2. *Identification de la cémentite synthétique à celle du diagramme Fe-C.* — L'intérêt de l'étude que nous poursuivons eût été moindre si la cémentite de synthèse que nous avons préparée, se fût révélée un simple produit de laboratoire. Son identification avec la cémentite des aciers et des fontes lui donna une importance capitale. Cette identité est déjà partiellement démontrée par sa structure et son point de Curie. Mais une étude du comportement du carbure synthétique vis-à-vis de la ferrite était de nature à lever les derniers doutes, s'il y en avait encore. A cette fin, nous avons étudié une cémentite préparée à 560° dans laquelle il subsiste une très faible quantité de fer non carburé.

Une analyse thermomagnétique menée jusqu'à 825° (fig. 11) montre

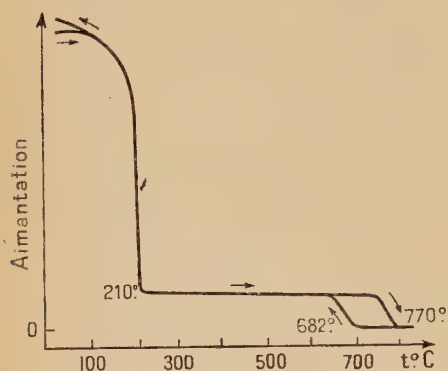


Fig. 11. — Analyse thermomagnétique sous vide d'un mélange de cémentite et de ferrite.

qu'après une baisse rapide de l'aimantation initiale nous menant au point de Curie à 210° , l'aimantation résiduelle très faible, due à la ferrite, s'annule à 770° . Au refroidissement, elle réapparaît avec la ferrite à 682° . Nous retrouvons ensuite à 210° le point de Curie de la cémentite et notre courbe de refroidissement est revenue exactement sur la courbe de chauffage, prouvant ainsi que la cémentite ne s'est pas détruite au cours du cycle thermomagnétique.

Nous voyons que :

— Au cours du chauffage, le peu de ferrite présente initialement dissout du carbure de fer en passant en phase austénitique ; la vitesse de dissolution étant plus faible que la vitesse de chauffe, nous rencontrons le point de Curie de la ferrite à 770° .

Au refroidissement, la phase γ se détruit et redonne le fer α à partir de 682° (phénomène de la recalescence avec hystérèse normale rencontrée dans l'analyse thermomagnétique des aciers). Le fait que nous ne retrouvons pas le point de Curie à 770° au refroidissement, prouve que toute la ferrite est passée en phase γ au cours du chauffage jusqu'à 825° .

Ainsi, nous retrouvons au refroidissement pour la cémentite, un seul et même point de Curie avec une même intensité d'aimantation (qui traduit une même quantité de cémentite) que lors du chauffage. Ceci prouve que la cémentite initiale est identique à celle qui sort des aciers ou des fontes par le phénomène de la recalescence.

En mettant fin aux controverses rencontrées quant aux deux modes d'obtention du carbure de fer : préparation synthétique et extraction d'alliages Fe-C, nous montrons qu'il ne nous est plus nécessaire de faire l'étude de la cémentite extraite de fontes ou d'aciers, afin de la comparer avec la cémentite synthétique ; but que nous nous étions proposé initialement. En outre nous éliminons toutes réserves que l'on aurait pu soulever quant à la nature de nos produits carburés et concernant les résultats que nous avons obtenus sur les caractères structuraux et thermomagnétiques de notre cémentite.

B. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE DE LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE

L'analyse thermomagnétique précédente (fig. 11) a permis d'identifier notre cémentite de synthèse à celle extraite des fontes et des aciers grâce à son comportement vis-à-vis de la ferrite. Elle a montré, en outre, qu'un recuit jusqu'à 825° sous vide, nécessaire au tracé de la courbe thermomagnétique, n'avait provoqué aucune évolution de la cémentite, qui se retrouvait identique à elle-même après l'analyse. Cette méthode ne pouvait donc nous permettre d'enregistrer les phénomènes magnétiques accompagnant la graphitisation ($\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$) ce que nous aurions pu espérer si cette réaction se fut produite avant que l'on ait atteint la température du point de Curie du fer (770°). Comme la destruction de la cémentite s'effectue au delà de 770°, nous avons été amené à comparer sur les courbes thermomagnétiques, l'intensité de l'aimantation due à la cémentite contenue dans l'échantillon étudié, avant et après recuit, pour évaluer les pourcentages de carbure détruit.

Comme nous savions par nos essais précédents qu'un chauffage à 900° amorce la graphitisation du carbure, nous avons choisi les deux températures 900° et 1 050° pour étudier l'évolution de la cémentite en l'absence de toute atmosphère gazeuse. Dans le tableau ci-dessous qui résume les résultats obtenus à 900° et à 1 050°, nous avons porté les pourcentages de cémentite détruite en fonction du temps de recuit.

Durée du recuit en heures	0	2	4	17	19	37
o/o de cémentite détruite { à 900°. . . .	0		28,3		29,9	
à 1 050°. . . .	0	48		71		79

Le graphique 12 représente les pourcentages de carbure détruits en fonction des logarithmes du temps.

Ces courbes nous montrent que :

— A 900° , s'amorce lentement la destruction de la cémentite. Cette graphitisation atteint rapidement une vitesse constante assez faible.

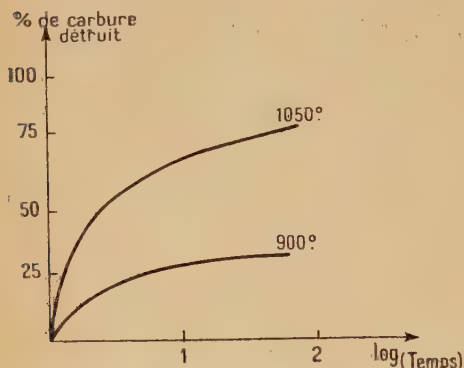


Fig. 12. — Pourcentage de cémentite détruite sous vide à 900° et à 1050° en fonction du logarithme du temps.

De même à 1050° , la décomposition plus rapide qu'à 900° voit sa vitesse décroître rapidement puis se stabiliser : les $4/5$ du carbure sont détruits après 37 heures de recuit. Il était intéressant de savoir si la non-évolution de la cémentite vers 800° était due à un manque « de germes » ou si réellement la cémentite se trouvait là dans une zone de stabilité. Pour répondre à cette question nous avons amorcé la graphitisation, par recuit à 900° et à 1050° , de deux

échantillons identiques de cémentite ; puis nous avons examiné leur évolution par recuit à 800° (Rappelons que ces deux échantillons contiennent un peu de ferrite libre et de carbone déposé).

Les deux tableaux suivants indiquent les pourcentages de cémentite détruite au cours du recuit préliminaire à 900° et à 1050° et l'évolution du carbure lors du chauffage ultérieur à 800° .

Températures	20°	900°	800°
Durée du recuit en heures. . .	0	4 19	19
o/o de cémentite restant dans l'échantillon	100	72 70	147

Températures	20°	1050°	800°
Durée du recuit en heures. . .	0	2 17 37	20 48
o/o de cémentite restant dans l'échantillon	100	52 29 21	20 20

L'examen de l'échantillon ayant subi un recuit à 900° sous vide, recuit qui, en 19 heures, a détruit 30 o/o du carbure, montre que la cémentite se reforme au cours du chauffage à 800° . La quantité finale de cémentite est supérieure à la quantité initiale : ce supplément de 47 o/o de carbure s'explique aisément par le fait que l'échantillon contient initialement outre la cémentite, du fer non carburé et du carbone déposé. Ainsi, le recuit à 800° sous vide, a permis non seulement à la cémentite détruite de se reformer, mais également au fer et au carbone de se recombinaison directement.

L'autre échantillon de même origine, ayant subi un premier recuit à $1\ 050^{\circ}$ pendant 37 heures, recuit qui a détruit 79 o/o de la cémentite n'a pas montré lors d'un nouveau recuit à 800° la reformation du carbure même après un temps très long. Il se présente donc entre ces deux traitements une différence que nous allons chercher à expliquer.

Les deux échantillons étant initialement identiques, le seul fait qui ait pu les rendre différents, est le traitement thermique effectué pour l'un à 900° , pour l'autre à $1\ 050^{\circ}$. L'évolution de la cémentite se fait dans les deux cas suivant un même processus qui donne lieu à la formation de carbone et d'austénite. On ne peut trouver l'origine de la différence des comportements au cours des recuits à 800° en considérant l'austénite, car cette phase est identique à elle-même entre 900° et $1\ 050^{\circ}$, à une légère variation de sa teneur en carbone près. D'ailleurs à 800° ces deux austénites qui ont évolué d'une façon semblable en rejetant de la cémentite, se retrouvent avec la même composition. La différence entre les traitements thermiques sous vide à 900° et $1\ 050^{\circ}$ réside donc dans l'état du carbone : le recuit à $1\ 050^{\circ}$ contrairement à celui à 900° , produit un carbone impropre à se recombinaison au fer par chauffage à 800° .

Ce phénomène peut s'expliquer par les faits suivants :

a) Nous avons constaté, au cours de la formation de la cémentite par recuit sous vide de fer divisé et de carbone, que l'état de cristallisation du carbone jouait un rôle prépondérant. Ainsi, le carbone provenant de la décomposition de l'acétylène donnait lieu à la formation de très peu de carbure, tandis que le carbone de dépôt venant de la réaction de Boudouart permettait d'atteindre un rendement appréciable. Ce second carbone présente donc une activité plus grande que le premier à se combiner avec le fer.

b) Brusset (21) a montré que l'activité de certains carbones était due à un état de cristallisation peu avancé et que les cristallites de ces pseudo-carbones amorphes recristallisent au-dessus de $1\ 000^{\circ}$, diminuant ainsi l'activité du carbone.

Ces deux faits nous conduisent à admettre que le carbone recuit à $1\ 050^{\circ}$ ne peut se recombinaison au fer par chauffage sous vide à 800° , par suite d'un degré de cristallisation trop poussé.

En résumé, la cémentite pure est encore stable vers 800° , elle

devient instable à partir d'une température située vers 900° : dans la zone d'instabilité, la vitesse de destruction croît rapidement quand la température augmente.

C. — EVOLUTION DE LA CÉMENTITE DANS DIFFÉRENTS GAZ

L'étude de l'action de divers gaz : hydrogène, azote, oxyde de carbone sur le carbure hexagonal de nickel (22) nous a conduit à admettre qu'il se produit entre ces gaz et le carbure de véritables réactions chimiques. L'intérêt d'une étude analogue pratiquée sur la cémentite était indéniable ; en effet, alors que nous venons de reconnaître la stabilité de ce carbure, il était possible que son évolution par réaction avec l'hydrogène ou l'azote commence à des températures bien plus basses que celles où s'amorce la graphitisation en l'absence d'atmosphère gazeuse. Ces expériences pouvaient en outre apporter des documents très intéressants quant au rôle joué par ces gaz dans les opérations métallurgiques (coulées de lingots, cémentation...). Le comportement de la cémentite vis-à-vis de l'hydrogène et de l'azote a été étudié à l'aide de l'appareil thermomagnétique.

a) *Evolution de la cémentite en atmosphère d'hydrogène.* — Au cours d'un chauffage jusqu'à 850° , la courbe thermomagnétique présente les anomalies suivantes (fig. 13) : l'aimantation, après une baisse rapide menant à un point de Curie à 210° reste sensiblement constante jusqu'à 590° , température où elle subit une brusque augmentation immédiatement suivie par une diminution rapide qui se poursuit jusqu'à la disparition totale de l'aimantation à 764° . Au refroidissement, l'aimantation réapparaît à 738° et continue de croître régulièrement jusqu'au retour à la température ordinaire : le point de Curie de la cémentite n'apparaît plus sur la courbe de refroidissement. Cette courbe thermomagnétique montre que l'hydrogène décarbure la cémentite dès 590° . Afin de confirmer ce résultat, et de prouver que la destruction de la cémentite n'est due qu'au chauffage dans l'hydrogène (et non à de faibles quantités d'oxygène qu'il est impossible d'éliminer totalement dans le

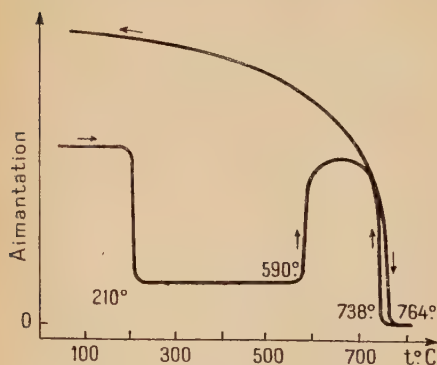


Fig. 13. — Analyse thermomagnétique de la cémentite dans un courant d'hydrogène.

température ordinaire : le point de Curie de la cémentite n'apparaît plus sur la courbe de refroidissement. Cette courbe thermomagnétique montre que l'hydrogène décarbure la cémentite dès 590° . Afin de confirmer ce résultat, et de prouver que la destruction de la cémentite n'est due qu'au chauffage dans l'hydrogène (et non à de faibles quantités d'oxygène qu'il est impossible d'éliminer totalement dans le

four de l'appareil thermomagnétique), nous avons effectué deux recuits de 3 heures, de la cémentite, dans de l'hydrogène rigoureusement débarrassé d'oxygène. Ces recuits ont eu lieu à deux températures encadrant 590° : 500° et 600° .

L'analyse thermomagnétique révèle qu'après le chauffage à 500° , la cémentite a subi une très légère décarburation, qui, sans provoquer sa destruction, a fait passer son point de Curie de 210° à 215° . Par contre, après le recuit à 600° , la cémentite est totalement détruite.

De ces essais on peut conclure que :

1° L'hydrogène réagit sur la cémentite, en la décarburant, dès 590° . La réaction de décarburation (fig. 13) est marquée par une croissance brutale de l'aimantation. Cette destruction est totale car le point de Curie de la cémentite ne réapparaît pas au refroidissement. Un diagramme X confirme que dans le produit final il n'existe plus le fer α pur avec comme paramètre $a_w = 2,86 \text{ \AA}$.

2° La destruction de la cémentite libère du fer très légèrement carburé, comme le montrent la disparition de l'aimantation à 764° et sa réapparition à 738° .

b) *Evolution de la cémentite en atmosphère d'azote.* — En opérant suivant les mêmes conditions, en atmosphère d'azote, nous avons obtenu une courbe thermomagnétique semblable (fig. 14) où l'on remarque le point de Curie de la cémentite à 210° et le phénomène d'évolution à 640° . Le diagramme X du produit final ne révèle que la seule structure du fer α avec $a_w = 2,86 \text{ \AA}$.

Alors que la cémentite est très stable dans le vide où elle graphitise lentement à partir de 900° , nous voyons qu'elle entre facilement en réaction avec l'hydrogène dès 590° , et avec l'azote aux environs de 640° .

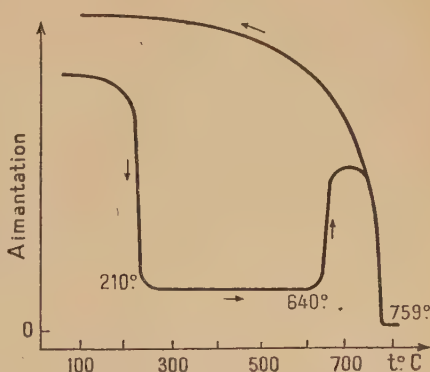


Fig. 14. — Analyse thermomagnétique de la cémentite dans un courant d'azote.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

1° La cémentite pure peut être obtenue par passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 560° et à $1\,000^{\circ}$ sur du fer divisé réduit ou sur du sesquioxyde de fer. Une synthèse directe à partir de ses éléments

est réalisable par recuit sous vide à 800° , à la condition d'utiliser du fer et du carbone finement divisés.

2° La cémentite de synthèse a été identifiée à celle figurant dans le diagramme fer-carbone par :

- son diagramme X,
- son point de Curie à 2100° ,
- son comportement vis-à-vis de la ferrite (phénomène de la recalcinescence).

3° La cémentite apparaît comme un composé tolérant de faibles écarts à la composition stœchiométrique Fe_3C . Ces écarts entraînent une légère variation de la température du point de Curie.

4° La cémentite, contrairement à la ferrite, ne contient pas d'atomes de fer présentant un caractère métallique (réaction négative au phosphotungstate de sodium). Par attaque acide, tous les atomes de fer passent à l'état Fe^{2+} .

5° La cémentite se détruit lentement par « graphitisation » lors de recuits sous vide à partir de 900° : la vitesse de décomposition croît lorsque la température augmente.

Si la graphitisation a eu lieu aux environs de 900° , un recuit sous vide à 800° permet au carbure de se reformer. Ce phénomène ne se produit pas quand celle-ci a été effectuée au delà de 1000° .

6° La cémentite réagit facilement avec l'hydrogène et l'azote en se décarburant. Cette réaction s'effectue dès 590° dans l'hydrogène, vers 640° dans l'azote.

7° La cémentite est le seul carbure dont nous ayons constaté la présence dans nos diverses préparations. En particulier Fe_2C signalé par quelques auteurs (23) n'a été reconnu ni dans nos diagrammes X, ni dans nos études thermomagnétiques.

8° Nous sommes assurés maintenant que les divergences importantes existant entre les différents chercheurs au sujet des propriétés physicochimiques de la cémentite, sont dues à des éléments étrangers substitués au fer et au carbone.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. WESTGREN. — *Jernkontorets Ann.*, 1932, **114**, 457.
2. WESTGREN et PHRAGMEN. — *J. Iron Steel Inst.*, 1922, **105**, 241.
3. HENDRICKS. — *Z. Kristall.*, 1930, **74**, 534.
4. ROTHERY et RAYNOR. — *J. Iron Steel Inst.*, 1942, **145**, 143.
5. TRAVERS et DIEBOLD. — *C. R.*, 1937, **205**, 797 ; et *C. R.*, 1937, **205**, 916.
6. SEITZ. — *The Physic of Metals*, 1943, **215**.
7. CHEVALLIER. — *C. R.*, 1937, **205**, 798.
8. CHEVENARD et PORTEVIN. — *C. R.*, 1925, **180**, 1492.

9. MITTASCH et KUSS. — *Z. Elektr. Chem.*, 1928, **34**, 165.
10. HONDA, IWASE, SANO. — *Sc. Rep. Tohoku Univ. Imp.*, 1936, I, **25**, 202.
11. YAP. — *Trans. Far. Soc.*, 1932, **138**, 28.
12. ARCHER. — *Metals Handbook. Amer. Soc. for Metals*, 1936, 257.
13. SCHWARTZ. — *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 1935, **23**, 126.
14. WELLS. — *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 1938, **26**, 280.
15. LIPSON et PETCH. — *J. Iron Steel Inst.*, 1940, **142**, 95.
16. PORTEVIN, GUILLET, BASTIEN. — *C. R.*, 1939, **208**, 346.
17. MORROGH, WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, **321**.
18. HOFMAN. — *Ber.*, 1928, **61**, 1180 ; *Z. für Anorg. Chem.*, 1930, **191**, 414.
19. BAHR. — *Ber.*, 1928, **61**, 2177.
20. BERNIER et MICHEL. — Congrès de Métallurgie, Paris, Octobre 1948, *Rev. Métal.*, XLVI n° 12, 1949, 821.
21. BRUSSET. — *Thèse. Paris*, 1948.
22. BERNIER et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, (5), **16**, 687.
23. HOFMAN, GROLL. — *Z. für Anorg. Chem.*, 1930, **191**, 425.
HÄGG. — *Z. Kristall.*, 1934, A **20**, 92.
JACK. — *Nature*, 1946, **158**, 60.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES CARBURES MIXTES DE FER ET DE NICKEL

Nous venons d'établir au chapitre III que la cémentite pure était beaucoup plus stable qu'on ne l'avait supposé jusqu'à présent. Les divergences de vue entre les chercheurs qui ont étudié cette stabilité, proviennent du fait que les échantillons examinés contiennent, à côté du carbone, des éléments étrangers : Mn, Ni... P, S...

Si l'action de ces éléments sur la cémentite a été maintes fois constatée (1), les raisons de leur rôle de « graphitisant » ou de « stabilisant », restent généralement du domaine des hypothèses.

La mise au point de techniques de préparation des carbures par synthèse, et la fécondité de nos méthodes d'étude, nous ont permis d'aborder un très vaste programme de recherches : l'étude systématique de l'influence que les divers éléments métalliques (Ni, Co, Cr, Mn...) et métalloïdiques (S, P, B, Si...) peuvent avoir sur les propriétés physicochimiques (magnétiques et structurales) et sur la stabilité de la cémentite.

Les connaissances acquises sur les phases carburées du nickel (Chap. I^{er}) nous ont amené, en premier lieu, à fixer notre choix sur ce métal puis à examiner son action sur les propriétés de la cémentite. Cette étude doit permettre d'apporter des documents intéressants :

1° Quant au diagramme d'état cémentite-carbure hexagonal de nickel.

2° Quant à la constitution et aux propriétés de la « cémentite spéciale » où le fer serait partiellement substitué par du nickel.

3° Quant à certaines particularités des ferronickels carburés.

Avant d'aborder l'exposé de nos expériences, nous allons résumer brièvement les données déjà acquises sur les ferronickels et les phases carburées qui en dérivent.

Les ferronickels ont fait l'objet de très nombreux travaux depuis que l'on s'est aperçu de leur importance industrielle, tant au point de vue de leurs propriétés mécaniques que pour leurs propriétés magnétiques. Chevenard (2), par des études nombreuses et précises, a élucidé complètement le problème du point de vue métallurgique, en examinant des alliages Fe-Ni de toutes proportions. L'examen de leurs propriétés magnétiques (3) a amené la détermination des moments magnétiques et le tracé de la courbe de variation du point de Curie en fonction de la composition.

Le système Fe-Ni-C a été étudié par Kasé (4) qui, après avoir construit le diagramme d'équilibre complet, conclut que « le domaine d'existence de la cémentite coïncide avec celui où existe le carbone combiné ou dissous, c'est-à-dire jusqu'à environ 30 o/o de nickel ». Ces résultats ont été revus et complétés par Marsh (5), Sohnchen et Piwowarksky (6), Bain (7), Andrew et ses collaborateurs (8), ainsi que par Dehlinger (9); Waterhouse (10) signale que les carbures séparés par voie électrolytique, de barres Fe-Ni-C à faible teneur en nickel, sont de la forme $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$. Ce résultat est en opposition avec ceux de Goldschmidt (II) qui signale que dans les phases rencontrées dans le système Fe-Ni-C, on ne trouve pas de cémentites mixtes.

Dans toutes ces études, les carbures ont été préparés à partir de produits fondus. C'est pourquoi :

— Les solutions solides carburées à forte teneur en nickel n'ont pu être obtenues; le carbure de nickel étant instable, cette instabilité doit se conserver jusqu'à une certaine teneur en fer.

— Les cémentites riches en nickel peuvent n'être pas observées même par trempe énergique, car elles pourraient présenter une stabilité moindre que celle de la cémentite pure.

Il était donc certain, *a priori*, que notre méthode de préparation des carbures métalliques par synthèse, nous permettrait une investigation plus vaste et plus précise du fait de la possibilité de carburer à des températures relativement basses dans un domaine où des composés instables peuvent se former.

La préparation des carbures demande des alliages Fe-Ni très purs, se présentant sous forme de poudre fine, voire même dispersés par un support inerte, afin de réaliser une carburation rapide et totale. Aussi

avons-nous préparé nos ferronickels au laboratoire sous la forme appropriée au but que nous poursuivons. Ces produits de base sont contrôlés par rayons X et analyse thermomagnétique.

Notre exposé va donc se subdiviser en deux parties :

- A. — Préparation et propriétés des ferronickels.
- B. — Préparation et propriétés des ferronickels carburés.

A. — ÉTUDE DES ALLIAGES FER-NICKEL

I. — PRÉPARATION. — Nous avons vu, au cours des chapitres précédents que, si la cémentite pure peut être obtenue par carburation du fer réduit, la préparation du carbure hexagonal de nickel requiert un nickel dispersé par de la thorine. C'est pourquoi les alliages contenant de 0 à 30 o/o de fer ne seront pas dispersés par de la thorine, tandis qu'au delà, la dispersion sera de 20 o/o : dispersion qui nous a donné des résultats satisfaisants dans la préparation du carbure de nickel. L'alliage est préparé de façon analogue au nickel (cf. chap. I^{er}) par précipitation d'un mélange de volumes déterminés de solutions titrées d'un sel de fer, de nickel, et de thorine s'il y a lieu, dans une solution bouillante de carbonate de potassium. Le précipité est lavé jusqu'à neutralité, séché, granulé, puis réduit par l'hydrogène à des températures variant entre 450° et 600°, d'autant plus élevée que l'alliage est plus riche en fer. Les produits obtenus sont contrôlés par l'analyse chimique.

II. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes X révèlent que dans les alliages contenant de 30 à 100 o/o de nickel, il existe une phase unique cubique à faces centrées dont le paramètre a_0 suit une courbe de variation semblable à celle obtenue pour les produits préparés à partir des Fe-Ni fondus (12).

Les alliages contenant de 9 à 30 o/o de nickel, en accord avec le diagramme d'état, se révèlent être constitués de deux phases : l'une cubique à faces centrées, l'autre cubique centrée. L'intensité des raies du système cubique à faces centrées décroît avec la diminution de la teneur en nickel et, ainsi, dans l'échantillon à 9 o/o de nickel, il ne reste plus que quelques raies d'intensité très faible. Quant à la phase cubique centrée, son paramètre sensiblement constant, vaut 2,868 Å. Cette dernière phase est la seule présente dans le fer réduit et pour de faibles substitutions en nickel. Le tableau suivant résume nos résultats, en montrant suivant la composition de l'alliage, les phases en présence et la valeur de leur paramètre cristallin.

Composition { o/o Ni . . . de l'alliage { o/o Fe . . .	100 0	90,8 9,2	83,9 16,1	54 46	45 55	23,5 76,5	0 100
Paramètre de la phase c. f. c. en Å	3,516	3,531	3,557	3,596	3,588	3,576	—
Paramètre de la phase c. c. en Å	—	—	—	—	—	2,868	2,868

III. — ETUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Nous ne nous étendrons pas sur les résultats de l'analyse thermomagnétique des ferronickels qui

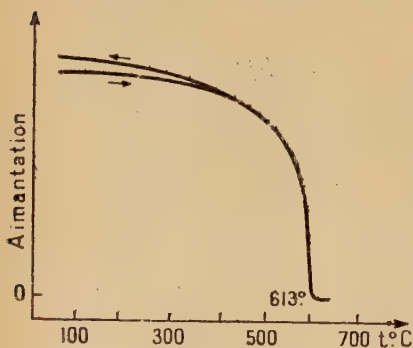


Fig. 15. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel contenant 65 o/o de nickel.

ont déjà fait l'objet d'études approfondies. Nous rappellerons seulement, afin de faciliter la compréhension de notre travail, la forme des courbes thermomagnétiques que nous avons obtenues, courbes en accord avec les données déjà acquises et qui classent les ferronickels en deux groupes :

a) Les ferronickels réversibles, dont la teneur est supérieure à 34,4 o/o de nickel. Leur courbe thermomagnétique montre que, par chauffage, l'aimantation décroît, pour disparaître au point de Curie

et réapparaît, réversiblement, à la même température au refroidissement. Un exemple de ces courbes est donné par la figure 15 (Fe-Ni à 65 o/o de nickel). Les différents points de Curie suivent la loi de variation traduite par la courbe parabolique établie par Peschard et par Marian (3) : les valeurs que nous avons trouvées diffèrent légèrement de celles indiquées par ces auteurs.

Voici quelques températures de point de Curie trouvées pour nos échantillons :

Teneur en Ni o/o	100	90,8	83,5	65	54	45
Point de Curie	359°	440°	582°	613°	585°	582°

b) Les ferronickels irréversibles, dont la teneur en nickel est inférieure à 34 o/o. Comme on le sait, ces alliages présentent généralement au cours d'un cycle thermomagnétique, une disparition et une réapparition de l'aimantation à des températures différentes. Ces anomalies traduisent, ou le point de Curie si elles sont réversibles, ou le passage $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ quand elles sont irréversibles. La température de cette transformation qui est à 906° pour le fer pur décroît rapidement lors d'une substitution du fer par le nickel et présente une hystérèse d'autant plus importante que la teneur en nickel augmente ; si bien que, suivant que la température de cette évolution sera supérieure ou inférieure au point de Curie de la phase cubique centrée, la courbe thermomagnétique présente une anomalie réversible ou non (fig. 16). Voici les résultats obtenus sur les alliages que nous avons étudiés :

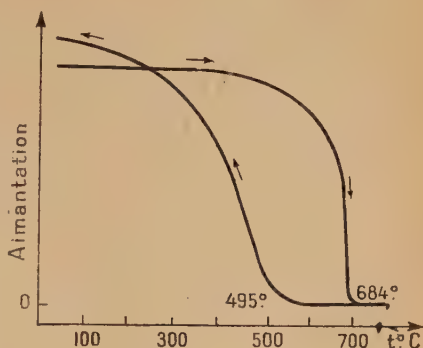


Fig. 16. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel contenant 23,5 o/o de nickel.

Teneur en Ni o/o	0	9	23,5	30
Point de Curie	77°	—	—	—
Transformation	—	765°	684°	658°
	—	728°	495°	393°

B. — ÉTUDE DE LA CARBURATION DES ALLIAGES FER-NICKEL

Ayant précisé la nature et les caractères physicochimiques de nos produits de départ nous allons procéder maintenant à l'étude de leur carburation en exposant successivement :

- Les modes de préparation des phases carburées.
- Leurs caractères structuraux.
- Leurs propriétés thermomagnétiques.

I. — PRÉPARATION. — La formation des ferronickels carburés a été obtenue par deux voies différentes et, dans les deux cas, l'apparition des carbures est décelée, puis suivie, par les analyses aux rayons X et thermomagnétiques.

a) *Formation des ferronickels carburés à partir du nickel pur.* — Cette méthode de préparation a été trouvée incidemment au début de nos recherches sur la carburation du nickel par $\text{CO} + 2\text{H}_2$, avant que nous n'ayons pris garde au fer carbonyle contenu dans les bouteilles à gaz renfermant le mélange gazeux. Le passage de ces gaz à 170° sur des nickels réduits et dispersés (cf. chap. I^{er}) pendant des temps plus ou moins longs, nous donnait des produits paramagnétiques. L'évolution de ces produits, par cycles thermomagnétiques dans l'hydrogène, nous révéla que nous n'étions plus en présence de nickel pur, car les températures des points de Curie après décarburation totale, variaient entre 360° et 610° . L'analyse chimique nous indiqua la présence du fer que l'on put doser. Les points de Curie obtenus correspondent à des ferronickels qui se sont formés par décomposition du fer carbonyle au contact du nickel à 170° - 180° (13).

Ce mode de préparation est peu apte à nous donner un Fe-Ni-C de composition déterminée. Il est cependant intéressant de préciser qu'un passage à 170° du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$, entraînant, à l'état de vapeur, du fer carbonyle, sur des nickels dispersés par 12 à 22 o/o de thorine, produit la formation d'un carbure hexagonal paramagnétique où le fer se substitue au nickel jusqu'à environ 30 o/o.

b) *A partir d'alliages fer-nickel.* — Le seul moyen d'obtenir des produits ayant un rapport $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Ni}]}$ bien déterminé, est de carburer directement des alliages Fe-Ni préparés par précipitation et réduction. La carburation a été effectuée à l'aide du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ débarrassé du fer carbonyle. La technique opératoire est identique à celle mentionnée aux chapitres I et III lors de la préparation du carbure de nickel et de la cémentite. La difficulté d'obtenir des carbures riches en nickel réside en l'extrême instabilité de ces composés.

Cette instabilité décroît, ainsi que nous le verrons, avec la substitution des atomes de nickel par les atomes de fer, sans cependant atteindre la stabilité relativement grande de la cémentite pure. Aussi fallait-il adopter des températures de carburation variables suivant la teneur en fer du ferronickel initial afin d'obtenir des carburations aussi complètes que possible. Le tableau I résume les résultats que nous avons obtenus; il indique successivement : les compositions initiales en nickel o/o (poids) de l'alliage Fe-Ni, le pourcentage de thorine, les températures de la carburation, sa durée, l'appréciation de la pureté du carbure obtenu, ses caractères magnétiques et enfin sa structure que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

Teneur en Ni o/o	Dispersion en thorine	Température, Durée de la carburation		Etat du carbure	Etat magnétique	Structure du produit
0	0	1 000° 560°	2 j.	pur	ferromag.	orthorom.
9	0	560°	2 j.	pur	<i>idem</i>	<i>idem</i>
23,5	0	560°	2 j.	pur	<i>idem</i>	<i>idem</i>
30	18	560°	2 j.	reste du Fe-Ni non carburé	<i>idem</i>	<i>idem</i>
45	18	560°	2 j.	<i>idem</i>	<i>idem</i>	orthorom. + hex. compacte
		460°	2 j.	pur	<i>idem</i>	
54	18	460°	2 j.	reste du Fe-Ni non carburé	<i>idem</i>	<i>idem</i>
65	0	500°	4 j.	incomplètement carburé	<i>idem</i>	<i>idem</i>
84	18	170°	4 j.	reste un peu de Fe-Ni non carburé	peu ferromag.	hexagonale compacte
		450°	4 j.			
		320°	4 j.			
90,8	18	170°	4 j.	<i>idem</i>	<i>idem</i>	<i>idem</i>
		320°				
		460°				
100	12 à 22 o/o	170°	2 j.	pur	paramag.	<i>idem</i>
Résultats de la préparation : a						
70 à 100	12 à 42 o/o	170°	de 2 j. à 4 j.	pur	paramag.	hexagonale compacte

Ces résultats nous montrent que :

1° Le passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ sur des ferronickels dispersés ou non par de la thorine à des températures variant entre 170° et 560°, donne naissance à des phases carburées pratiquement pures.

2° La présence d'un dispersant est nécessaire à l'obtention d'une bonne carburation pour les produits riches en nickel.

II. — ÉTUDE STRUCTURALE. — Les diagrammes X, suivant la méthode Debye-Scherrer, anticathode de fer, nous ont révélé les phases en équilibre au terme de la carburation des alliages. Leur

examen, dont les résultats sont corroborés par ceux de l'analyse thermomagnétique, a permis de classer les ferronickels carburés en trois groupes selon la teneur en nickel de l'alliage initial.

1° *Entre 0 et 40 o/o de nickel.* — Les diagrammes X montrent la seule structure orthorhombique de la cémentite : les clichés sont très nets, les raies fines et très nombreuses. Les paramètres varient très légèrement avec la teneur en nickel. La valeur de l'angle 2θ passe pour les plans réticulaires suivants :

Teneur en Ni o/o.		0	9	23,5	30	45
2θ {	plan 140. . . .	103,90	104	104,2	104,5	105
	plan 313. . . .	104,75	105	105,2	105,5	106
	plan 233. . . .	112,25	112,5	112,6	112,7	112,9 (2 phases)

(indices des plans réticulaires indiqués par Meyer (14).

2° *Entre 70 et 100 o/o de nickel.* — Les diagrammes X révèlent, dans les produits carburés, la seule présence d'un carbure de structure hexagonale compacte dont les paramètres a et c varient très légèrement avec la teneur en fer du produit.

3° *Entre 40 et 70 o/o de nickel.* — Les diagrammes X semblent nous montrer que la structure orthorhombique de la cémentite. L'abondance des raies de ce système nous empêche de voir si le carbure hexagonal coexiste avec la phase précédente. Il serait cependant intéressant de trancher cette question. Or, il se trouve que les coefficients massiques d'absorption des atomes de fer et de nickel sont très différents vis-à-vis des rayonnements K_α du cuivre et K_α du fer. Barrett (15) indique qu'ils ont pour valeurs :

Radiation . . .	Cu $K_\alpha = 1,5392$	Ni $K_\alpha = 1,6565$	Fe $K_\alpha = 1,9344$	Cr $K_\alpha = 2,2869$
$\frac{\mu}{\rho}$ { Fe	324	397	72,8	114,6
Ni	49,2	61,0	93,1	145

Nous constatons, d'après ce tableau, que le fer présente une discontinuité d'absorption entre les λ caractéristiques du nickel et du fer. Il absorbe considérablement les rayonnements K_α du cuivre et du

nickel et très peu celui du fer. Par contre, l'absorption par les atomes de nickel croît progressivement du λ du cuivre au λ du chrome, tout en restant cependant relativement faible. C'est pourquoi, exposés aux rayonnements K_α du fer, le nickel et le fer diffracteront également bien, alors qu'avec le rayonnement K_α du cuivre, le nickel présentera de bonnes raies de diffraction tandis que le fer ne donnera sur le cliché qu'un fond continu dans lequel on peut apercevoir assez difficilement les raies caractéristiques les plus intenses de ce métal. En nous basant sur ces propriétés, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à comparer les diagrammes X de mêmes produits obtenus avec des longueurs d'onde différentes. C'est ainsi que nous avons exécuté, avec anticathode de fer et de cuivre, les diagrammes des produits carburés provenant des alliages à 45 o/o et 54 o/o de nickel. Sous le rayonnement K_α du fer, ces deux produits donnent un même diagramme, analogue à celui de la cémentite : les raies sont cependant un peu moins nettes, ce qui est dû en partie à la présence de la thoria.

Par contre, exposé au rayonnement K_α du cuivre, le Fe-Ni carburé à 54 o/o de nickel montre très nettement un système de raies réparties de manière identique à celui du carbure hexagonal de nickel : un composé de structure hexagonale compacte est donc ainsi mis en évidence. De même le Fe-Ni-C à 45 o/o de nickel révèle un composé analogue dont les raies sont cependant très atténuées par suite du fond continu important dû à la grande quantité d'atomes de fer. Les rayons X permettent donc de mettre en évidence la coexistence de deux phases carburées : l'une orthorhombique, l'autre hexagonale compacte. Ces deux phases sont caractérisées par des compositions $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Fe}] + [\text{Ni}]}$ différentes comme le révèlent les diagrammes de diffraction avec des rayonnements X de longueur d'onde différente : la phase orthorhombique est riche en fer, tandis que la phase hexagonale est riche en nickel.

Nous allons voir que les résultats de l'analyse thermomagnétique confirment et complètent les données de l'analyse aux rayons X.

III. — ÉTUDE THERMOMAGNÉTIQUE. — Afin de faciliter la compréhension de phénomènes parfois assez complexes, nous avons adopté pour l'étude des ferronickels carburés la même division que celle utilisée dans l'étude structurale, division basée sur la composition centésimale en poids $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Fe}] + [\text{Ni}]}$ du produit réduit.

1° *Entre 0 et 40 o/o de nickel.* — Dans ce domaine, nous nous référons à la courbe thermomagnétique d'une cémentite presque pure (fig. 1, chap. III) dont le point de Curie est à 210° et où la recals-

cence est marquée à 682°-770°. La figure 17 représente les courbes thermomagnétiques du ferronickel à 9 o/o de nickel. La courbe (17-A) du produit brut de réduction, marque le passage $\alpha \rightarrow \gamma$ à 765° au chauffage, $\gamma \rightarrow \alpha$ au refroidissement à 728°. Après carburation, l'analyse thermomagnétique (fig. 17-B) montre que l'aimantation décroît rapidement au chauffage et marque un point de Curie à 225°. La faible aimantation restante, due au produit non carburé, disparaît à 691°; le chauffage ayant été poussé jusqu'à 720°, au refroidissement l'aimantation réapparaît à 584°, continue de croître et donne à nouveau réversiblement le point de Curie à 225°. L'aimantation finale est identique à l'aimantation initiale.

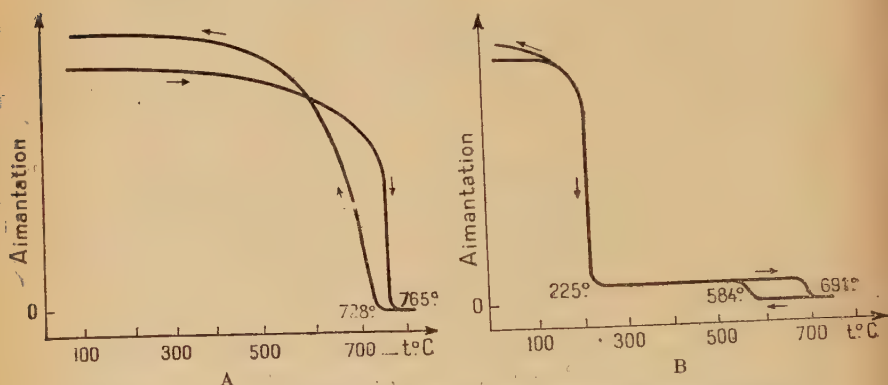


Fig 17. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel à 9 o/o de nickel.
— A : réduit; — B : carburé.

Cette analyse révèle que :

— Le point de Curie de la phase carburée est passé de 210°, pour la cémentite pure, à 225°.

— Aucune destruction n'est intervenue puisque le point de Curie est réversible à 225° et que les aimantations, initiale et finale, sont identiques.

— Une transformation avec hystérèse existe comme dans le produit brut de réduction. Cette hystérèse qui est ici beaucoup plus importante, 107° au lieu de 37°, traduit non plus le retard entre les passages $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha$, mais le phénomène de la recalescence pour un acier à 9 o/o de nickel.

La carburation étant presque totale comme en témoigne la faible aimantation restant après le point de Curie de la cémentite substituée, on peut affirmer que cette « cémentite » est caractérisée par un

rapport $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Fe}]}$ identique à celui du ferronickel initial.

Les ferronickels à 23,5 o/o et 30 o/o de nickel analysés en ampoules vides d'air, donnent des courbes thermomagnétiques comparables à la précédente, avec cependant des températures caractéristiques nettement différentes. Dans le tableau suivant, nous groupons les résultats obtenus sur ces divers produits :

Teneur en Ni	Produits réduits		Produits carburés		
			θ_c de la orthoromb.	Recalescence	
	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha$		Disparition de l'aimantation	Réapparition de l'aimantation
0 o/o	906°	906°	210°	770°	682°
9 »	765°	728°	225°	691°	584°
23,5 »	684°	495°	234°5	566°	562°
30 »	658°	393°	231°	572°	572°

Dans ce domaine de composition (0 à 40 o/o de nickel), les rayons X signalent la présence d'une phase carburée unique analogue à la cémentite : il y a formation d'une solution solide par substitution d'atomes de nickel aux atomes de fer dans la cémentite. Cette substitution provoque une variation du point de Curie, qui, partant de 210° pour la cémentite pure, passe par un maximum à 235° aux environs de 25 o/o de nickel puis décroît pour des substitutions plus fortes.

2° *Entre 70 et 100 o/o de nickel.* — Les produits complètement carburés sont constitués d'une seule phase paramagnétique à température ordinaire. Par analyse thermomagnétique sous vide ils présentent des courbes analogues à celles du carbure de nickel pur, révélant qu'au cours du chauffage, se produit la destruction de la phase paramagnétique, destruction qui donne naissance à une phase carburée cubique à faces centrées ferromagnétique. Le point le plus important à retenir est que la température de destruction de ces carbures croît rapidement à partir de 210° lorsqu'augmente la teneur en fer. Les rayons X montrent que la structure des phases carburées paramagnétiques est hexagonale compacte identique à celle du carbure de nickel. Ces carbures, obtenus à l'état pur, sont caractérisés par un rapport $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Fe}]}$ identique à celui du ferronickel initial ; entre 70 et 100 o/o de nickel, il y a donc formation, par carburation, d'une phase unique hexagonale compacte de formule $(\text{Ni}_n, \text{Fe}_{1-n})_x\text{C}$

avec ($0,7 \leq n \leq 1$) dérivant du carbure de nickel par substitution d'atomes de nickel par des atomes de fer.

3° *Entre 40 et 70 o/o de nickel.* — Dans le domaine compris entre 40 et 70 o/o de nickel, l'utilisation aux rayons X de deux anticathodes différentes judicieusement choisies nous a révélé la coexistence à l'équilibre de deux solutions solides saturées; l'une, hexagonale compacte dérivant du carbure de nickel; l'autre, orthorhombique dérivant de la cémentite. L'analyse thermomagnétique nous fit connaître leur comportement réciproque au cours de chauffage en ampoules scellées sous vide.

Des échantillons à 45 o/o et 65 o/o de nickel ont été étudiés.

a) *Ferronickel à 45 o/o de nickel.* — Brut de réduction, l'alliage donne un point de Curie réversible à 582° (fig. 18-A). Après carburation la courbe thermomagnétique (fig. 18-B) montre au chauffage un point de Curie à 150° (θ_1), puis une faible augmentation de l'aiman-

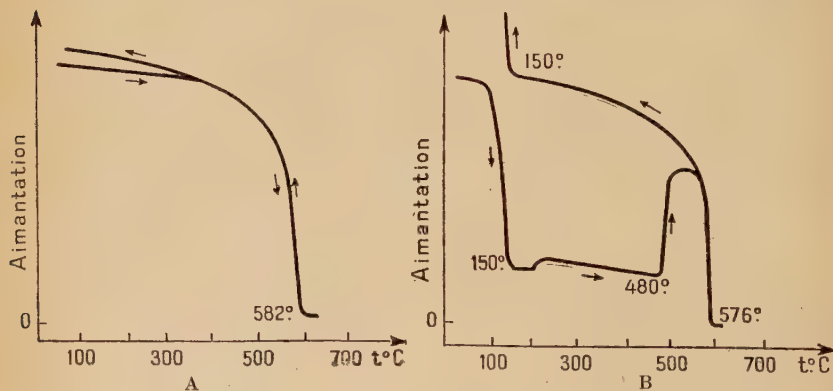


Fig. 18. — Analyse thermomagnétique d'un ferronickel à 40 o/o de nickel.

— A : réduit ; — B : carburé.

tation vers 192° , suivie à 480° d'un accroissement brutal. L'aimantation décroît ensuite rapidement pour disparaître au point de Curie : θ_2 à 576° . Au refroidissement, elle réapparaît à 576° , croît régulièrement jusqu'à 150° , température où elle augmente brusquement marquant un point de Curie θ'_1 avec une intensité d'aimantation égale à celle du point de Curie θ_1 . L'aimantation finale est très nettement supérieure à l'aimantation initiale.

Le point de Curie θ_1 à 150° est celui de la phase orthorhombique. Cette température, nettement inférieure à toutes celles que nous avons observées jusqu'à présent, montre que la phase « cémentite »

présente un degré de substitution du fer par le nickel plus important que dans les cas étudiés au paragraphe I^{er}.

La présence du carbure hexagonal dans le produit de la carburation nous montre que nous avons dépassé la limite de substitution du fer dans la phase cémentite; nous pensons pouvoir fixer celle-ci aux environs de 40 o/o. Ce dernier point nous permet de tracer sur un graphique la variation de la température du point de Curie de la phase orthorhombique en fonction de sa teneur en nickel (fig. 19).

Le fait que θ_1 et θ'_1 sont identiques et qu'ils s'accroissent d'une même variation d'aimantation, prouve que la phase « cémentite » n'a subi aucune destruction, ni aucune évolution au cours de ce traitement thermique.

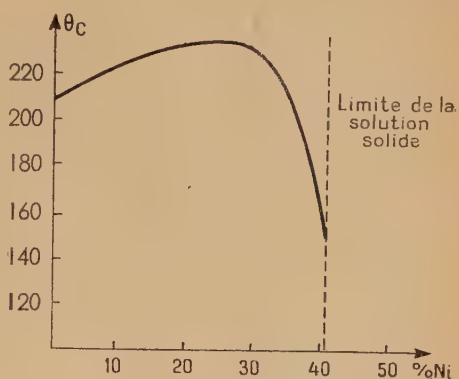


Fig. 19. — Variation du point de Curie des cémentites substituées au nickel en fonction du pourcentage en nickel.

La faible augmentation de l'aimantation à 192° a été identifiée à de l'aimantation à chaud, phénomène souvent rencontré sur nos produits. Par contre, son brusque accroissement à 480° traduit la destruction du carbure hexagonal dont la stabilité sous vide s'est améliorée par suite d'une forte substitution en fer.

b) *Ferronickels à 54 et 65 o/o de nickel.* — Brut de réduction le ferronickel à 54 o/o de nickel possède un point de Curie réversible à 585°. Après carburation, l'analyse thermomagnétique indique la présence des mêmes anomalies que pour l'échantillon précédent : nous retrouvons le point de Curie de la phase « cémentite » à 150°. Le ferronickel à 65 o/o de nickel donne un résultat identique.

IV. — ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES SE PRODUISANT AU COURS DE LA CARBURATION. — L'analyse thermomagnétique et les rayons X permettent de suivre l'évolution des alliages lors de leur carburation. La courbe thermomagnétique d'un échantillon de ferronickel à 54 o/o de nickel prélevé en cours de carburation présente des anomalies semblables à celles rencontrées lors de l'analyse du ferronickel à 45 o/o de nickel : au chauffage un premier point de Curie (θ_1) apparaît à 220°, l'aimantation augmente ensuite légèrement vers 300°, puis très brutalement à 456°. Elle décroît alors pour disparaître à 616°. Au refroidissement,

l'aimantation réapparaît réversiblement à 616° , croît régulièrement jusqu'à l'apparition d'un nouveau point de Curie (θ_3) à 150° . L'aimantation finale est très supérieure à l'aimantation initiale. Un second cycle jusqu'à 250° montre que le point de Curie θ_3 est réversible à 150° .

Nous allons interpréter ces phénomènes en nous aidant des données des rayons X. Initialement deux phases sont présentes : l'une, orthorhombique du type « cémentite », l'autre, hexagonale compacte du type « carbure de nickel ». Le point de Curie θ_1 à 220° est celui de la phase orthorhombique. La position de ce point à cette température est inattendue, car d'après la figure 5 la cémentite substituée correspondante contiendrait environ 35 o/o de nickel et non pas 40 o/o, teneur limite que nous avons constatée à la substitution du fer dans la cémentite. L'importante augmentation de l'aimantation à 456° traduit la destruction du carbure hexagonal. Cette température plus basse que celle que nous trouvons pour la destruction du carbure hexagonal à l'état stable (480° voir échantillon à 45 o/o de nickel) montre que la phase hexagonale n'est pas saturée en fer et n'a donc pas atteint sa substitution limite qui est d'environ 30 o/o de fer.

Cette courbe met ainsi en évidence :

— Qu'il existe, en cours de carburation, trois phases en présence : ferronickel cubique à faces centrées, cémentite substituée, orthorhombique, carbure hexagonal substitué. Ces trois phases ont des compositions différentes de celles qui les caractérisent à l'état d'équilibre.

Au cours d'un recuit en atmosphère neutre qui permet à l'équilibre de s'établir, on remarque en particulier que la cémentite s'enrichit en nickel pour atteindre la substitution limite que l'on a obtenue dans les échantillons précédents, à laquelle correspond un point de Curie à 150° .

Des constatations semblables ont déjà été faites par Chevenard et Portevin (15) lors de leur étude dilatométrique de l'évolution par recuits de cémentite au manganèse : l'augmentation de la température des recuits provoque un enrichissement de la cémentite en manganèse.

L'étude thermomagnétique des phases carburées des ferronickels a permis de mettre en évidence que :

1^o La phase orthorhombique dérivant de la cémentite peut admettre une substitution des atomes de fer par un pourcentage d'atomes de nickel de 40 o/o. Cette substitution provoque une variation du point de Curie du carbure qui, partant de 210° pour la cémentite pure, croît, passe par un maximum à 235° pour 25 o/o de nickel, puis décroît rapidement, et atteint 150° pour 40 o/o de nickel.

2^o La phase hexagonale carburée, dérivant du carbure de nickel, peut admettre une substitution des atomes de nickel par des atomes

de fer jusqu'à 30 à 35 o/o. Cette substitution laisse le produit paramagnétique, mais augmente sa stabilité.

3° Pour les ferronickels contenant initialement :

— entre 0 et 40 o/o de nickel : la phase orthorhombique existe seule ;

— entre 70 et 100 o/o de nickel : la phase hexagonale compacte est seule présente ;

— entre 40 et 70 o/o de nickel : il y a coexistence des deux phases cémentite et carbure de nickel substitués avec les compositions correspondant aux substitutions limites.

4° Des hétérogénéités importantes existent dans la formation des phases carburées, au cours de la carburation des ferronickels.

V. — ACTION DU NICKEL SUR LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE. — Le nickel passe pour un agent faiblement graphitisant de la cémentite (1). L'obtention de cémentite au nickel fortement substituée, nous permet de comparer l'évolution, par recuit à 900° et à 1 050°, d'une cémentite pure à celle d'une cémentite substituée par 23,5 o/o de nickel.

a) *Evolution à 900°*. — L'essai a été mené comme pour la cémentite pure. Pour exprimer les résultats, nous portons dans le tableau suivant les pourcentages de carbure détruit après un certain temps de recuit sous vide à 900°.

A titre de comparaison, nous rappelons les chiffres obtenus pour la cémentite pure.

Durée du recuit en heures	0	1	3	5	19
o/o de cémentite détruite (Fe ₃ C).	0	21	26	29	31
o/o de cémentite substituée détruite (76, 5Fe, 23, 5 o/o Ni) ₃ C.	0	31	44	45	

La marche de la destruction est semblable pour les deux échantillons : la cémentite substituée « graphitisant » plus rapidement que la cémentite pure.

b) *Evolution à 1 050°*. — En opérant de manière identique à 1 050°, nous constatons après un recuit de 18 heures, que 70 o/o de la cémentite a disparu, tandis que la cémentite au nickel est détruite presque complètement (97 o/o).

— Nous mettons ainsi en évidence que la substitution des atomes de fer par des atomes de nickel dans la phase carburée orthorom-

bique donne des carbures de la forme $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ de stabilité moindre que celle de la cémentite ce qui peut se traduire en disant que : le nickel agit comme élément favorisant légèrement la graphitisation de la cémentite.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

1° Nous avons effectué la carburation d'alliages fer-nickel purs contenant de 0 à 100 o/o de nickel par passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à des températures variant de 170° à 560° .

2° L'analyse thermomagnétique et les rayons X nous ont révélé que :

a) Entre 0 et 40 o/o de nickel il y a existence d'une seule phase orthorombique, ferromagnétique, dont le point de Curie varie avec la teneur en nickel. Partant de 210° pour la cémentite pure, il passe par un maximum à 235° pour 25 o/o de nickel, puis décroît jusqu'à 150° . Cette phase résulte de la substitution dans la cémentite d'atomes de nickel aux atomes de fer. Le taux maximum de cette substitution est de 40 o/o at. environ.

b) Entre 70 et 100 o/o de nickel, il y a existence d'une seule phase hexagonale compacte paramagnétique dérivant du carbure de nickel par la substitution d'atomes de nickel par des atomes de fer : la substitution maximum s'élève à 30-35 o/o atomique.

c) Entre 40 et 70 o/o de nickel il y a coexistence d'une phase ferromagnétique orthorombique, solution solide limite de substitution du nickel dans la cémentite et d'une phase paramagnétique, hexagonale compacte, carbure de nickel substitué au maximum par le fer.

3° La cémentite voit sa stabilité diminuée par substitution du fer par le nickel : ce dernier apparaît comme un élément légèrement graphitisant de la cémentite.

Le carbure de nickel a sa stabilité augmentée quand on substitue des atomes de fer aux atomes de nickel.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. MORROGH et WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 321.
2. CHEVENARD. — *Rev. Métal.*, 1914, **11**, 841 et 1917, **14**, 618; *C. R.*, 1914, **159**, 53 et 1920, **170**, 1499; 1920, **171**, 93; 1920, **172**, 594.
3. PESCHARD. — *Thèse Strasbourg*, 1925; *Rev. Métal.*, 1925, **22**, 490, 581 et 663.
- MARIAN. — *J. Phys.*, 1933 [3], **7**, 109.
4. KASÉ. — *Sc. Rep. Tohoku Univ. Imp.*, 1925, **14**, 173.
5. MARSH. — *The Alloys of Iron and Nickel*, **1**, New-York, Mac Graw-Hill Book Co, Inc., 1938.

6. SÖHNCHEN et PIWOWARSKY. — *Arch. für Eisenhüt.*, 1931, **5**, 111.
7. BAIN. — *Trans. Amer. Inst.*, 1932, **100**, 13.
8. ANDREW. — *The Iron and Steel Institute*. Special Report 23, 1938, 5.
9. DEHLINGER. — *Z. für Metallkunde*, 1934, **26**, 112.
10. WATERHOUSE. — *J. Iron Steel Inst.*, 1905, **11**, 376.
11. GOLDSCHMIDT. — *J. Iron Steel Inst.*, 1948, **160**, 345.
12. JETTE et FOOTE. — *Amer. Inst. Min. Metall. Engr. Techn. Publ.*, 670.
BRADLEY, JAY et TAYLOR. — *Phil. Mag.*, 1937, **23**, 547.
13. PASCAL. — *Traite de Chimie Minérale*, **9**, 875.
14. MEYER. — *Z. für Krist.*, 1937, **97**, 145.
15. BARRETT. — *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*. Mac Graw-Hill, 1943, 520.
16. CHEVENARD et PORTEVIN. — *Rev. Métal.*, 1925, **22**, 357.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de notre exposé, nous avons été amené à poser des conclusions concernant :

I. — LES PHASES CARBURÉES DU NICKEL. — 1° Nous avons préparé, à l'état pur, un carbure de nickel hexagonal, par passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ou de CO pur sur le nickel réduit, dispersé ou non par de la thorine ; nous avons précisé les rôles respectifs de la dispersion et de la température dans la marche de la carburation.

2° Le carbure obtenu, de structure hexagonale compacte, a comme paramètres :

$$a = 2,64_6 \text{ \AA} ; \quad c = 4,32_0 \text{ \AA} \quad \text{et} : \quad c/a = 1,63_3.$$

Il peut être considéré comme résultant de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. Cette insertion donne lieu à une série de termes à teneur différente en carbone ; le plus riche pourrait correspondre à la formule Ni_3C .

3° Le carbure hexagonal, paramagnétique, se détruit sous vide à 210° en donnant naissance à une solution solide, ferromagnétique, dérivant du nickel par insertion d'atomes de carbone dans le réseau cubique à faces centrées. Cette insertion qui fait apparaître une série de solutions solides modifie les propriétés et les constantes physico-chimiques du nickel : en particulier, elle abaisse son point de Curie de 359° à 314° , diminue son intensité d'aimantation et augmente son paramètre cristallin de $3,516 \text{ \AA}$ à $3,529 \text{ \AA}$.

4° La phase carburée cubique à faces centrées se forme transitoirement à partir du nickel pur, lors de la carburation, avant l'apparition du carbure hexagonal. Cette phase cubique à faces centrées carburée évolue par recuit sous vide vers le nickel pur.

5° Certains gaz réagissent sur le carbure hexagonal et provoquent son évolution en phase carburée c. f. c. et en nickel pur. L'hydrogène réagit dès 171° et conduit au nickel pur. L'azote provoque le passage en phase carburée c. f. c. à 276°. Par contre l'oxyde de carbone s'oppose à la décarburation qui ne s'amorce que vers 450°.

6° L'existence du carbure hexagonal montre la tendance qu'ont les atomes de nickel à adopter la répartition spatiale du système hexagonal compact sous l'action de l'insertion de carbone lorsque l'insertion en phase cubique à faces centrées a atteint la saturation.

II. — LES PHASES NITRURÉES DU NICKEL. — 1° Le passage d'ammoniac sur du nickel divisé, réduit, donne naissance à deux solutions solides nitrurées : l'une, hexagonale compacte, paramagnétique ; l'autre, cubique à faces centrées, ferromagnétique.

2° La phase nitrurée hexagonale a pour paramètres :

$$a = 2,668 \text{ \AA}; \quad c = 4,294 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c/a = 1,609.$$

Ce nitrure se détruit sous vide à 190° en donnant naissance à la phase nitrurée ferromagnétique, cubique à faces centrées.

3° La solution solide nitrurée hexagonale résulte de l'insertion d'azote dans un réseau hexagonal compact d'atomes de nickel. La solution solide nitrurée cubique à faces centrées dérive du nickel par insertion d'azote dans les lacunes du réseau cristallin. Cette insertion provoque un abaissement du point de Curie du nickel et une augmentation de son paramètre cristallin.

4° La phase nitrurée cubique à faces centrées, stade intermédiaire obligatoire lors de la nitruration, entre le nickel pur et le nitrure hexagonal évolue vers le nickel par recuit sous vide.

5° La phase nitrurée hexagonale réagit avec l'hydrogène dès 155° en se dénitrurant jusqu'au nickel pur. L'azote en retarde la décomposition qui ne s'amorce qu'à partir de 450°.

III. — LA CÉMENTITE. — 1° Nous avons préparé de la cémentite synthétique, à partir de produits spectroscopiquement purs, par deux méthodes différentes. Le passage du mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 560° et 1 000° sur du fer divisé ou du sesquioxyde de fer permet d'obtenir de la cémentite pure. Le recuit sous vide à 800°, de fer et de carbone divisés, donne de la cémentite mélangée de fer non carburé.

2° La cémentite synthétique a été identifiée à la cémentite présente dans les aciers et les fontes, par son point de Curie à 210°, son diagramme X, et son comportement vis-à-vis de la ferrite.

3° La cémentite admet de faibles écarts à la composition stœchiométrique Fe_3C : ces écarts entraînent de légères variations de la température de son point de Curie.

4° La cémentite pure graphitise lentement à partir de 900°. La vitesse d'évolution croît avec la température.

5° Certains gaz sont susceptibles de réagir chimiquement avec la cémentite et de la décarburer. L'hydrogène agit dès 590° ; l'azote aux environs de 640°.

6° Nous n'avons jamais rencontré dans nos préparations d'autres carbures que Fe_3C . En particulier Fe_2C ne s'est révélé ni dans nos diagrammes X, ni dans nos courbes thermomagnétiques.

IV. — LA CARBURATION DES FERRONICKELS. — 1° Des phases fer-nickel-carbone ont été préparées soit par carburation d'alliages fer-nickel, par le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$, soit par carburation du nickel réduit par ce même mélange entraînant du fer-carbonyle.

2° Suivant la teneur en nickel, nous observons :

a) Entre 0 et 40 o/o de nickel, l'existence d'un carbure orthorhombique du type « cémentite », véritable cémentite substituée par remplacement d'atomes de fer par des atomes de nickel. Les paramètres varient peu ; le point de Curie croît de 210° à 234° (pour 25 o/o de nickel) puis décroît jusqu'à 150° (pour 40 o/o de nickel).

Les cémentites substituées graphitisent plus rapidement que la cémentite pure : le nickel joue le rôle d'élément faiblement « graphitisant ».

b) Entre 40 o/o et 70 o/o de nickel, la coexistence de deux phases carburées, l'une, orthorhombique, solution solide de substitution limite du nickel dans la cémentite (40 o/o de nickel) ; l'autre, hexagonale compacte, solution solide de substitution limite du fer dans le carbure hexagonal de nickel (30 o/o de fer).

c) Entre 70 o/o et 100 o/o de nickel, l'existence d'une phase carburée hexagonale compacte, paramagnétique, dérivant du carbure de nickel par substitution d'atomes de fer aux atomes de nickel : cette substitution est limitée à 30 o/o environ d'atomes de fer.

ERRATUM

Mémoire de MM. DELÉPINE et BADOCHÉ

Annales de Chimie, 12^e série, t. 5, p. 774, 27^e ligne,

au lieu de : La solution acétique à 26 o/o,
lire : La solution acétique à 2,6 o/o.

LIVRES NOUVEAUX

Les hautes températures et leurs utilisations en chimie, publié sous la direction de M. LEBEAU, Membre de l'Institut, Secrétaire général : F. TROMBE. Deux volumes reliés, 1 398 pages, nombreuses figures. Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris, 1950. Prix : 9 000 francs.

Il y a 26 ans, M. Paul Lebeau publiait un ouvrage sur les hautes températures intitulé *Fours électriques et chimie* en faisant appel aux spécialistes les plus réputés du moment. Cet ouvrage fut vite épuisé. En prenant, à la Libération, la présidence du Comité des Hautes températures du Centre National de la Recherche Scientifique, M. P. Lebeau se donna à nouveau la tâche de refaire une œuvre collective en publiant sous les auspices de ce comité un ouvrage où seraient exposées les connaissances acquises concernant la production des hautes températures, leurs utilisations, leurs mesures et aussi toutes les données sur l'état actuel de la céramique des réfractaires et des ultraréfractaires. Après cinq années d'efforts constants cet ouvrage vient de paraître, il constitue une véritable somme de nos connaissances dans un domaine d'une importance scientifique et technique considérable. M. Lebeau, avec le même enthousiasme communicatif qu'il y a vingt-six ans, a su réunir un choix de collaborateurs éminents auxquels il a confié la rédaction des différents chapitres :

Tome I : *Les flammes et la production des hautes températures à l'aide des gaz combustibles* (P. Laffitte, N. Manson, E. Freling); *Rôle des explosifs dans la production des températures élevées et des synthèses minérales* (H. Muraour et A. Michel-Levy); *Fours solaires* (F. Trombe); *Chalumeau à hydrogène atomique* (L. Hackspill et J. Cueilieron); *Fours à résistance métallique* (P. Chevenard, X. Wache et L. Hackspill); *Fours à résistance de carbone* (G. Chaudron et L. Moreau); *Fours à conducteurs de seconde espèce : Carbone de silicium et oxydes réfractaires* (J. Bénard); *Fours à conducteurs ionisés* (L. Andrieux); *Fours à haute fréquence* (G. Ribaud); *Fours à arc* (A. Damiens et A. Morette); *Arc électrique intensif*

(M. Oswald); *Phénomènes chimiques provoqués par la décharge électrique dans les gaz* (P. Jolibois); *Fours à rayons cathodiques et à chute anodique* (F. Trombe); *Fours à pertes diélectriques* (M. Descarsin); *Fours électriques à pression* (M. Picon).

Tome II : *Fours à chauffage dans le vide ou dans une atmosphère inerte* (G. Chaudron et L. Moreau); *Fours à rayonnement* (H. George); *Mesure des hautes températures* (G. Ribaud); *Régulation des températures* (G. Bouchet); *Méthodes de contrôle des réactions à haute température* (J. Bénard, M. Foëx, F. Trombe et J. Wyart); *Méthodes céramiques* (P. Brémont); *La silice* (Y. Letort); *Alumine-chromite* (E.-L. Dupuy); *Oxyde de titane-oxyde d'étain* (B. Long); *Magnésie-forstérite-spinelle* (R. Maillet); *Glucine, chaux, zircone, thorine* (F. Trombe et M. Foëx); *Les produits réfractaires industriels* (Y. Letort et L. Halm); *La céramique des métaux ou métallurgie des poudres; Métaux, alliages et composés métalliques très réfractaires* (M. Oswald); *Table des constantes* (M. Foëx et A. Berton). Addendum : *Le chalumeau hydrogène-fluor* (J. Cuilleron); *Régulation thermique des fours* (G. Ribaud); *Isolants thermiques* (I. Peyches); *Note au sujet des températures indiquées dans le présent ouvrage* (Y. Letort).

Que dire de chacun de ces chapitres, sinon que chacun d'eux est un enseignement et que le lecteur y trouvera une abondante documentation complétée par une importante bibliographie, ainsi qu'un exposé critique des résultats techniques ou procédés. Une très nombreuse illustration : graphiques, dessins au trait, photographies, et des tableaux viennent compléter le texte ainsi qu'un index alphabétique très détaillé de noms d'auteurs et de matières. L'édition du livre est parfaite et l'on ne saurait trop féliciter les éditeurs, Masson et Cie, de l'effort qu'ils ont fait pour donner un ouvrage qui fait honneur à la librairie française. Il convient d'associer à ces félicitations, M. F. Trombe, qui en assurant la tâche délicate du Secrétaire général, a assumé en dehors de la rédaction de plusieurs chapitres, une besogne matérielle ingrate. Il est l'un des principaux artisans de cette réussite. Il n'est pas douteux que ce livre trouvera sa place dans tous les laboratoires intéressés par la chimie des hautes températures et qu'il contribuera de façon essentielle aux progrès de cette discipline en facilitant la tâche des chercheurs et en suscitant de nouveaux travaux.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, par Dr Ludwig KRATZ.

Un volume, xii-377 pages, 77 figures; broché : 41,50 DM., relié : 44 DM., Frankfurt/Main, Verlag Dr Dietrich Steinkopff, 1950.

Cet ouvrage est dû à un spécialiste possédant une longue pratique de l'électrode de verre et des services multiples qu'elle peut rendre au laboratoire comme dans l'industrie. Grâce aux perfectionnements de l'électrode de verre et de ses modalités d'emploi, la mesure du pH est en effet devenue une opération aussi aisée que rapide, de sorte qu'on tient là un auxiliaire des plus utiles pour l'étude des solutions aqueuses. L'auteur s'est soucié de traiter tout à la fois les principaux problèmes qui se posent des points de vue scientifique et technique; dans une introduction, qui constitue la première partie, il commence par rappeler les bases mêmes du concept de pH , faisant preuve du plus sage esprit critique pour montrer à quelles difficultés se heurtent les définitions et connaissances mêmes du pH .

La seconde partie, la plus importante, est consacrée à toutes les notions qui sont à la base de la détermination du pH au moyen de l'électrode de verre et aux méthodes expérimentales. Les principaux chapitres en concernent successivement : l'influence des concentrations sur les potentiels de surface à l'interface verre-électrolyte; le rôle de la composition du verre quant aux propriétés des électrodes; les formes des électrodes; la réalisation de chaînes comportant des électrodes de verre, tant pour les études macroscopiques que microscopiques; la fonction dite d'électrode et les principales causes d'erreur; les fondements de la mesure du pH au moyen de l'électrode de verre; les potentiels d'asymétrie; l'attaquabilité chimique des verres d'électrodes; les instructions pour le travail pratique; les propriétés physiques de l'électrode; les procédés et instruments pour la mesure du pH au moyen des électrodes de verre; la surveillance et le réglage automatiques du pH ; les théories de l'électrode de verre.

La troisième partie traite en détail des applications de l'électrode de verre et des possibilités d'emploi, extrêmement variées, qui s'étendent sur de vastes domaines, allant des préparations chimiques et de la chimie analytique à l'étude des colloïdes et à de nombreuses disciplines de la chimie technologique. Au total le livre est bien documenté et de nature à rendre de précieux services aux ingénieurs-chimistes et à leurs collaborateurs; il renferme une abondante bibliographie, clairement classée et présentée, qui va jusqu'à 1948.

G. EMSCHWILLER.

Le Gérant : G. MASSON.

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE SUR LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS GAZ-SOLIDE

Par JEAN-MICHEL DUNOYER

INTRODUCTION

L'importance des réactions gaz-solide est considérable à un double point de vue. Au point de vue pratique et industriel, parce qu'un nombre immense de réactions utilisées en métallurgie pour l'élaboration des métaux sont des réactions de cette sorte ; au point de vue de la cinétique pure parce que nous manquons de données sur les vitesses de réaction et par suite sur les énergies d'activation de presque toutes ces réactions qui constituent à elles seules un vaste domaine de la chimie.

Les métallurgistes ont suscité un grand nombre de travaux sur les réactions gaz-solide en relation avec des problèmes concrets. Ces travaux portent surtout sur l'étude des équilibres chimiques susceptibles de se produire entre la réaction directe d'un gaz sur un solide et la réaction inverse entre les produits solide et gazeux de la réaction. L'existence de ces équilibres est susceptible de limiter pratiquement le rendement des réactions mais la connaissance des constantes d'équilibre ne donne pas de renseignements sur les vitesses de réaction elles-mêmes, puisque la constante d'équilibre est égale au rapport des vitesses spécifiques de réactions.

Expérimentalement les équilibres ont été étudiés à des températures relativement élevées où l'équilibre s'établit entre des réactions opposées ayant chacune respectivement des vitesses grandes. On verra plus loin pourquoi nous pensons que ces conditions sont peu favorables à l'étude des vitesses de réaction gaz-solide qui selon nous doivent être étudiées à des températures où ces vitesses sont petites.

Au surplus, la méthode qui est indiquée dans ce travail pour la mesure des vitesses de réaction n'est valable que si la température où les mesures sont faites est suffisamment basse pour que l'on puisse ne pas tenir compte de la réaction inverse.

Un autre groupe important de travaux sur la cinétique des réactions gaz-solide est constitué par les études sur l'action des gaz sur des solides massifs, en particulier sur l'oxydation des lames métalliques. Le problème est alors extrêmement compliqué parce que l'allure de la réaction est beaucoup moins réglée par un phénomène purement chimique que par la possibilité de diffusion du gaz à l'intérieur du métal. En outre, tout au moins dans le cas de l'oxydation des métaux, il y a dès les premiers instants de la réaction formation en surface d'une couche mince moins perméable au gaz que le métal lui-même. La vitesse de diffusion du gaz à travers cette couche mince serait le facteur le plus important susceptible d'agir sur l'allure de la réaction. D'après la théorie de Pilling et Bedworth [1] les quantités réagissantes sont proportionnelles à chaque instant à l'inverse de l'épaisseur de la pellicule donnant alors une loi de croissance parabolique ($Y^2 = kt$, Y = épaisseur de la couche, t = temps).

La formation de cette couche protectrice est attribuée au fait que les molécules d'oxydes qui se forment en surface ont un diamètre supérieur à celui des atomes du métal, de sorte que les petits interstices du réseau cristallin par lesquels le gaz peut pénétrer se trouvent rétrécis à leur entrée par cette extension de la couche superficielle.

La cinétique des réactions gaz-solide attaquée de cette façon est ainsi rendue extrêmement difficile parce que le phénomène chimique est masqué par le phénomène de diffusion dont l'étude tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental est extrêmement délicate.

Vers 1936, Valensi [2] a étudié une réaction gaz-solide dans le cas d'un solide finement divisé. Son travail porte sur l'oxydation de petites sphérules de nickel. Il a admis, à la base du travail théorique, la formation à la surface de ces sphérules d'une couche protectrice d'oxyde en supposant que la loi de diffusion à travers cette couche est la loi de Fick. L'intérêt qu'il y a alors à opérer sur une substance divisée, vient de ce que la surface de contact entre le gaz et le solide est plus grande pour une même masse de solide et que par suite une proportion plus grande de substance solide prend part à la réaction. Par contre, il y a lieu dans ce cas de tenir compte de la diffusion du gaz non seulement à l'intérieur des grains eux-mêmes, mais dans les espaces intergranulaires, mode de diffusion qui peut avoir une influence considérable sur la marche de la réaction.

Signalons enfin que, en 1936 également, Beltran [3] a fait un travail expérimental assez considérable sur la réduction des oxydes métalliques en poudre par l'hydrogène gazeux. L'interprétation théorique correcte de ces résultats est malheureusement malaisée.

Nous avons cherché dans ce travail à apporter une contribution à la cinétique des réactions gaz-solide. On a, pour cela, analysé les processus suivant lesquels la diffusion intervenait dans le cas où le

solide est en poudre. Ceci nous a conduit à définir des conditions dans lesquelles l'influence de la diffusion est pratiquement éliminée. Ces considérations ont été étayées par un calcul détaillé sur la cinétique d'une réaction gaz-solide dans le cas où le solide est pulvérulent et où certaines conditions expérimentales précédemment définies sont réalisées.

Enfin ces conceptions théoriques ont été contrôlées par l'étude expérimentale de la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène gazeux.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

PROCESSUS DE DIFFUSION D'UN GAZ AU SEIN D'UNE POUDRE

Pour étudier la vitesse de réaction d'un gaz sur un solide en poudre, on peut opérer suivant la méthode classique utilisée par les chimistes qui consiste à placer dans une nacelle ou un creuset un tas de poudre, l'ensemble étant introduit dans une enceinte, à température convenable, où règne une atmosphère du gaz considéré sous une certaine pression.

La diffusion intervient alors suivant deux processus. D'une part il y a la diffusion du gaz au sein de la masse pulvérulente à travers les espaces intergranulaires. L'étude de ce processus est difficile parce que la forme du tas de poudre est en général capricieuse et sa surface extérieure difficile à déterminer. En outre, le tassement des grains est variable d'un point à un autre, de sorte que le coefficient de diffusion du gaz dans le tas à travers les espaces intergranulaires a une valeur flottante presque impossible à évaluer. D'autre part, il y a la diffusion du gaz dans les grains mêmes de la poudre.

Il est possible de concevoir des conditions de contact entre le gaz et la poudre telles que le premier processus de diffusion se trouve éliminé. Imaginons, en effet, non plus un tas de poudre, mais une substance solide assez finement divisée pour que les grains restent longtemps en suspension dans le gaz, comme cela se trouve réalisé dans un nuage de poussière très ténue, ou mieux encore dans un

nuage de fumée. On peut penser alors que le gaz circule librement dans les espaces intergranulaires.

Si on observe au microscope une fumée, de la fumée de tabac, par exemple, on voit que celle-ci est constituée de petits granules séparés par des distances très grandes par rapport à leurs dimensions propres. L'hypothèse précédente est donc satisfaite ; s'il y a réaction entre le gaz et les granules, la vitesse de la réaction ne peut pas être freinée par la lenteur de la diffusion du gaz dans les espaces intergranulaires, celui-ci circulant librement, la concentration gazeuse à l'extérieur des grains est uniforme et constante. Le seul processus de diffusion susceptible d'agir sur la vitesse de la réaction sera la diffusion à l'intérieur même des grains.

L'ordre de grandeur des diamètres des granules constituant des fumées est de l'ordre de 10^{-5} cm., alors que l'ordre de grandeur des diamètres moléculaires est $5 \cdot 10^{-8}$ cm. La différence entre ces ordres de grandeur n'est pas tellement considérable. Si l'on imagine que l'on réussisse à produire des poussières ou des fumées à grains encore plus fins que ceux que l'on sait produire couramment, chaque grain ne comprendra qu'un nombre assez petit de molécules solides. Dans ce cas l'influence de la diffusion sera très faible sur la vitesse de réaction, quelle que soit l'hypothèse faite sur la valeur du coefficient de diffusion du gaz dans le grain. La probabilité pour que les molécules gazeuses atteignent les molécules solides sera sensiblement la même pour toutes les molécules. *Il est donc possible de concevoir que l'on puisse passer d'une façon continue des conditions d'une réaction gaz-solide à des conditions extrêmement voisines de celles d'une réaction gaz-gaz.* Cette constatation est intéressante parce qu'il est alors possible de traiter la cinétique des réactions gaz-solide comme celle des réactions homogènes. Si l'on suppose en outre que le réactif gazeux est toujours en grand excès par rapport au réactif solide et que l'on maintient constante la concentration du gaz dans lequel baigne les grains, ce qui sera toujours facile à réaliser, la seule variable est la concentration en molécules solides initiales ; on est alors ramené au cas d'une réaction homogène unimoléculaire.

Ces réflexions peuvent sembler gratuites, parce qu'il est moins que sûr que l'on puisse arriver à descendre sensiblement au-dessous des diamètres des granules que l'on sait pratiquement produire, et qu'en outre, dans le cas où la chose serait possible, les quantités de substance solide sur lesquelles on effectuerait la réaction seraient si petites que les méthodes de mesure de la vitesse de réaction deviendraient insuffisamment sensibles.

Il est possible de concilier la réalisation des conditions théoriques précédentes et les exigences de l'expérimentation en faisant une hypothèse sur la valeur du coefficient de diffusion du gaz dans le grain, c'est-à-dire sur la porosité du grain.

Dans le raisonnement précédent on n'a fait aucune hypothèse sur le coefficient de diffusion du gaz dans le grain, ce qui nous a conduit à penser que pour que la probabilité pour les molécules solides d'être atteintes par les molécules gazeuses soit sensiblement la même pour toutes les molécules solides, il fallait que le grain ne porte qu'un petit nombre de molécules solides. Il n'en est pas de même si l'on suppose le grain très poreux.

Imaginons en effet un grain petit, sans être très petit, mais crevassé par un très grand nombre de petites veines ultra-microscopiques par où le gaz peut pénétrer. Le grain se présente alors sous la forme d'une sorte d'éponge très petite dans les porosités de laquelle circule le gaz. Il est clair dans ce cas que l'on se retrouvera très près des conditions précédentes même avec des grains de dimensions sensiblement plus grandes.

Il est possible de préparer pratiquement des substances solides en poudre à grains extrêmement poreux dans le cas des substances obtenues par dissociation par la chaleur d'une autre substance solide.

Dans nos expériences la substance solide choisie pour faire des mesures de vitesse de réaction était l'anhydride molybdique de formule MoO_3 . On le prépare en dissociant à l'air un peu au-dessous de 400°C du molybdate d'ammonium de formule $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}$. Lorsque le corps est porté vers 400°C , il y a un fort dégagement d'ammoniac, facilement reconnaissable à son odeur, et de la vapeur d'eau. On vérifie à chaque essai par des pesées avant et après que la réaction a bien été complète. Dans ce cas toutes les molécules du molybdate initial ont réagi, même celles qui se trouvaient dans l'intérieur des grains. Il a donc fallu que pour s'échapper les gaz se frayent un chemin vers l'extérieur; la substance solide doit donc être crevassée de petits canaux par où le gaz est sorti lors de la dissociation. Inversement si le corps, produit de la dissociation, est mis en contact avec un autre gaz avec lequel il peut entrer en réaction, ce gaz pourra emprunter ces mêmes canaux pour diffuser vers l'intérieur du grain et ce d'autant plus facilement que les molécules de ce dernier seront petites.

En résumé, si l'on réalise une réaction gaz-solide dans des conditions telles que la diffusion dans les espaces intergranulaires soit éliminée et sur un corps solide à grains très poreux, comme ceux que l'on obtient par dissociation d'un autre corps solide par la chaleur, les conditions de la réaction doivent être très voisines des conditions d'une réaction gaz-gaz et la cinétique des réactions homogènes est applicable. On verra dans la deuxième partie (chap. II) comment on peut éliminer pratiquement la diffusion dans les espaces intergranulaires en réalisant des conditions expérimentales voisines de celles où l'on se place dans le cas de la catalyse fluidisée.

CHAPITRE II

CINÉTIQUE D'UNE RÉACTION GAZ-SOLIDE
DANS LE CAS D'UN SOLIDE EN POUDRE.

PREMIÈRE APPROXIMATION [4]

On a cherché ici à préciser par le calcul les idées exposées au chapitre précédent en faisant une théorie de la cinétique de la réaction d'un gaz sur un grain sphérique solide dans lequel le gaz diffuse et sur la substance duquel il peut réagir.

1° CAS GÉNÉRAL. — Soit une sphère solide d'une substance A, de rayon R, plongée dans un gaz de concentration constante et uniforme, à l'extérieur de la sphère, u_0 . On suppose :

a) que le gaz diffuse dans le grain suivant la même loi que la chaleur dans un corps solide ;

b) que le gaz réagit sur la substance A ;

c) que les produits solides de la réaction ne modifient pas le coefficient de diffusion du gaz dans le grain et en particulier qu'il n'y a pas formation, à la surface du grain sphérique, de couche mince imperméable au gaz ;

d) que le grain est homogène, c'est-à-dire que le coefficient de diffusion K est le même pour tous les points du grain.

Soit à un instant t , n le nombre de moles de substance A existant par unité de volume en un point P du grain situé à une distance r de son centre. Au même instant, soit u la concentration molaire du gaz en ce point. En appelant H la vitesse spécifique de la réaction du gaz sur le solide, le nombre dn de moles par unité de volume de A qui au temps t pendant un intervalle de temps dt entrent en réaction sera donné par :

$$dn = -Hn u dt. \quad (1)$$

S'il n'y avait pas de réaction, la concentration u serait donnée par l'équation classique de la diffusion dans une sphère [5] :

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial r}.$$

Comme il y a une réaction celle-ci va engendrer une diminution de u . Dans le cas le plus simple où la réaction gaz-solide se fait molécule à molécule, on a, par suite de la réaction, $du = dn$. La diminution de concentration gazeuse due à la réaction est donc :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -Hnu$$

la concentration u à un instant t en un point P est donc donnée dans le cas général par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial r} \right) - Hnu$$

qu'il faudrait intégrer en exprimant les conditions aux limites que l'on s'est données.

L'intégration d'une telle équation ne semble malheureusement pas possible. Pour y arriver nous devons faire une hypothèse sur les valeurs relatives des coefficients de diffusion et de vitesse spécifique de réaction.

2° CAS D'UNE RÉACTION LENTE. — Pour mettre l'équation précédente sous une forme que l'on puisse intégrer, on suppose que H est très petit devant K de sorte que l'on puisse négliger le deuxième terme du second membre de l'équation de la diffusion devant le premier terme. Ceci revient à ne pas tenir compte de la diminution de la concentration du gaz par le fait de la réaction, c'est-à-dire à supposer que la concentration gazeuse au point P ne dépend que de la vitesse de la diffusion. u est alors indépendant de n .

L'équation de la diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial r} \right). \quad (2)$$

Les conditions aux limites seront, d'une part :

$$K \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha(u_0 - u). \quad (3)$$

α est un coefficient d'adsorption du gaz sur la sphère. L'équation (3) exprime que la masse de gaz qui pénètre par unité de temps à travers l'unité de surface externe du grain est proportionnelle à l'excès de la concentration ambiante du gaz sur la concentration à la surface $u_{r=R}$. C'est la transposition de la loi de Newton au cas de la diffusion.

D'autre part, à l'origine du temps la sphère ne contient pas de gaz, on a par conséquent :

$$u_{t=0} = 0 \text{ quel que soit } r. \quad (4)$$

Par ailleurs, dans le cas d'une réaction lente où u n'est pas fonction de n , en appelant n_0 la concentration molaire de la substance A à l'instant initial, on a d'après (1) :

$$n = n_0 e^{-H \int_0^t u dt}.$$

Le nombre dN de moles de A existant à l'instant t dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr sera :

$$dN = 4\pi r^2 n dr = 4\pi n_0 r^2 e^{-H \int_0^t u dt} dr$$

le nombre N de moles de A contenues dans un grain à l'instant t est donc :

$$N = 4\pi n_0 \int_0^R r^2 \cdot e^{-H \int_0^t u dt} dr. \quad (5)$$

Pour calculer cette intégrale il faut calculer d'abord u en résolvant le système des équations (2), (3) et (4).

3° INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DE LA DIFFUSION. — Le problème mathématique qui se pose consiste à résoudre le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial r} \right) \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{r=R} = a(u_0 - u) \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{t=0} = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

Posons :

$$u - u_0 = \frac{v}{r} \quad (6)$$

l'équation (2) devient :

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad (2')$$

et l'équation (3) :

$$\frac{\partial v}{\partial r} = v \frac{1 - hR}{R} \quad (3')$$

avec :

$$h = \frac{a}{K}.$$

L'équation (2') est vérifiée par :

$$v = e^{-\mu^2 K t} (A \sin \mu r + B \cos \mu r).$$

D'après (4) pour $t=0$, $u=0$, donc $v=-u_0 r$, d'où pour $t=0$, $r=0$, $v=0$. Le coefficient B est nul.

D'autre part l'équation (3') devient ;

$$\sin \mu R (1 - hR) = \mu R \cos \mu R$$

ou :

$$\operatorname{tg} \mu R = \frac{\mu R}{1 - hR} \quad (3'')$$

cette dernière équation a une infinité de racines $\mu_1 R$, $\mu_2 R$, ..., etc.

L'intégrale de l'équation (2') correspondant aux conditions aux limites est donc :

$$v = A_1 e^{-\mu_1^2 K t} \sin \mu_1 r + A_2 e^{-\mu_2^2 K t} \sin \mu_2 r + \dots \quad (7)$$

avec la condition pour $t = 0$:

$$-u_0 r = A_1 \sin \mu_1 r + A_2 \sin \mu_2 r + \dots \quad (8)$$

Le mode de calcul des coefficients A_1, A_2, \dots a été indiqué par Fourier [4].

Multiplions les deux membres de (8) par $\sin \mu_1 r$, il vient :

$$-u_0 r \sin \mu_1 r = A_1 \sin^2 \mu_1 r + A_2 \sin \mu_1 r \sin \mu_2 r + \dots \quad (8')$$

Intégrons de 0 à R les termes contenant un produit de deux sinus :

$$\begin{aligned} \int_0^R \sin \mu_1 r \sin \mu_2 r dr &= \frac{1}{2} \int_0^R \cos (\mu_1 - \mu_2) r dr - \frac{1}{2} \int_0^R \cos (\mu_1 + \mu_2) r dr \\ &= \frac{1}{\mu_1^2 - \mu_2^2} (\mu_2 \sin \mu_1 R \cos \mu_2 R - \mu_1 \sin \mu_2 R \cos \mu_1 R) \end{aligned}$$

en tenant compte de l'équation (3''), on voit que cette expression est identiquement nulle lorsque $\mu_1 \neq \mu_2$. Dans le second membre de l'expression (8') il ne reste donc à calculer que le terme en $\sin \mu_1 r$:

$$\int_0^R \sin^2 \mu_1 r \cdot dr = \int_0^R \frac{1 - \cos 2\mu_1 r}{2} dr = \frac{R}{2} - \frac{\sin 2\mu_1 R}{4\mu_1}.$$

Pour calculer maintenant de 0 à R, l'intégrale du premier membre de (8'), on pose :

$$x = \mu_1 r$$

d'où :

$$-u_0 \int_0^R r \sin \mu_1 r dr = -\frac{u_0}{\mu_1} \int_0^{\mu_1 R} x \sin x \cdot dx = \frac{u_0}{\mu_1^2} (\mu_1 R \cos \mu_1 R - \sin \mu_1 R)$$

compte tenu de (3'') l'expression entre crochets est égale à :

$$-u_0 \int_0^R r \sin \mu_1 r dr = -\frac{h u_0 R}{\mu_1^2} \sin \mu_1 R$$

en portant ces valeurs dans l'équation (8'), il vient :

$$A_1 = -\frac{2 h u_0}{\mu_1^2} \cdot \frac{\sin \mu_1 R}{1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R}}$$

d'une façon générale les coefficients A_i de (8) sont donnés par :

$$A_i = -\frac{2 h u_0}{\mu_i^2} \cdot \frac{\sin \mu_i R}{1 - \frac{\sin 2\mu_i R}{2\mu_i R}} \quad (9)$$

l'intégrale de l'équation (2) donnant la concentration u du gaz à un instant t en un point d'un grain sphérique sera, en tenant compte de (6) et (7) :

$$u = u_0 \left[1 - 2h \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{\sin \mu_i R}{\mu_i^2 \left(1 - \frac{\sin 2\mu_i R}{2\mu_i R} \right)} \cdot \frac{\sin \mu_i r}{r} \cdot e^{-\mu_i^2 K t} \right]. \quad (10)$$

4° CALCUL DU TERME EN $e^{-H \int_0^t u dt}$ DE L'ÉQUATION (5). — On a :

$$\int_0^t u dt = u_0 \left[t - \frac{2h}{K} \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{\sin \mu_i R}{\mu_i^4 \left(1 - \frac{\sin 2\mu_i R}{2\mu_i R} \right)} \cdot \left(1 - e^{-\mu_i^2 K t} \right) \frac{\sin \mu_i r}{r} \right]$$

pour simplifier l'écriture, on pose :

$$\frac{2h u_0}{K} \cdot \frac{\sin \mu_i R}{\mu_i^4 \left(1 - \frac{\sin 2\mu_i R}{2\mu_i R} \right)} \cdot \left(1 - e^{-\mu_i^2 K t} \right) = \lambda_i(t). \quad (11)$$

d'où :

$$\int_0^t u dt = u_0 t - \sum_{i=1}^{i=\infty} \lambda_i(t) \cdot \frac{\sin \mu_i r}{r}$$

et par suite :

$$e^{-H \int_0^t u dt} = e^{-H u_0 t} \cdot e^{H \lambda_1 \frac{\sin \mu_1 r}{r} + H \lambda_2 \frac{\sin \mu_2 r}{r} + \dots} \quad (12)$$

Il est intéressant de se rendre compte des ordres de grandeur relatifs des termes successifs de l'exposant de e .

Supposons R assez petit, et par suite également r , pour que $\frac{\sin \mu_i r}{r}$ soit voisin de μ_i et d'ailleurs moindre que μ_i . L'exposant du second facteur exponentiel devient :

$$H(\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 + \dots + \lambda_i \mu_i + \dots).$$

Considérons d'abord $\lambda_1 \mu_1$. On a :

$$\lambda_1 \mu_1 = \frac{2h u_0}{K} \cdot \frac{\sin \mu_1 R}{\mu_1^3 \left(1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R} \right)} \cdot \left(1 - e^{-\mu_1^2 K t} \right).$$

Voyons ce que devient μ_1 pour R petit. Le coefficient angulaire $\frac{1}{1-hR}$ de la droite $y = \frac{\mu R}{1-hR}$ tend vers 1 par valeurs supérieures. Le premier point de rencontre de cette droite avec la courbe $y = \operatorname{tg} \mu R$, se rapproche de l'origine et μR , abscisse de ce point, tend

vers zéro. Lorsque R est petit, l'équation (3'') définissant μ_1 en fonction de R devient :

$$\mu_1 R - \frac{\mu_1^3 R^3}{6} - \left(\mu_1 R - \frac{\mu_1^3 R^3}{2} \right) = h R \left(\mu_1 R - \frac{\mu_1^3 R^3}{6} \right)$$

d'où :

$$\mu_1^2 = \frac{3h}{R \left(1 + \frac{hR}{2} \right)}$$

et en négligeant la puissance seconde de R :

$$\mu_1^2 = \frac{3h}{R} \quad (13)$$

il vient alors :

$$\frac{\sin \mu_1 R}{1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R}} = \frac{\mu_1 R}{1 - \left[1 - \frac{(2\mu_1 R)^2}{6} \right]} = \frac{3}{2} \frac{1}{\mu_1 R}$$

l'expression écrite plus haut pour $\lambda_1 \mu_1$ prend la forme :

$$\lambda_1 \mu_1 = \frac{u_0}{3hK} R \left(1 - e^{-\frac{3h}{R} Kt} \right).$$

Examinons maintenant vers quelle valeur tend $\lambda_i \mu_i$ ($i > 1$) quand R est petit.

Dans ce cas la droite $y = \frac{\mu R}{1 - hR}$ tend à coïncider avec la bissectrice des axes de coordonnées. L'abscisse $\mu_i R$ du $i^{\text{ème}}$ point d'intersection de cette droite avec la courbe $y = \operatorname{tg} \mu R$ tend vers une valeur un peu inférieure à $(2i-1) \frac{\pi}{2}$ ($i > 1$), $\sin \mu_i R$ tend vers $(-1)^{i-1}$ et $\sin 2\mu_i R$ est toujours voisin de zéro. Enfin μ_i est voisin de $\frac{(2i-1)\pi}{2R}$. On peut donc écrire :

$$\lambda_i \mu_i = \frac{2hu_0}{K} (-1)^{i-1} \left[\frac{2R}{(2i-1)\pi} \right]^3 \left(1 - e^{+\frac{(2i-1)^2 \pi^2}{2R} Kt} \right).$$

Ainsi lorsque R est petit $\lambda_1 \mu_1$ est proportionnel à R, tandis que $\lambda_i \mu_i$, pour $i > 1$, est proportionnel à R^3 .

Il résulte de cette discussion que si on néglige les puissances de R supérieures à la première on peut substituer à la formule (12) l'expression :

$$e^{-H \int_0^t u dt} = e^{-Hu_0 t} \cdot e^{H\lambda_1 \frac{\sin \mu_1 r}{r}}$$

en remplaçant Kh par a (équation (3')) et en faisant la substitution (13) et celles qui en découlent, la valeur approchée de λ_1 est :

$$\lambda_1 = \frac{u_0}{3^{3/2} \cdot a \cdot h^{1/2}} R^{3/2}.$$

On peut donc écrire en conservant toujours le même degré d'approximation, c'est-à-dire en négligeant les termes en R^2 et de puissances supérieures :

$$e^{-H \int_0^t u dt} = e^{-Hu_0 t} \times \left(1 + H\lambda_1 \frac{\sin \mu_1 r}{r} \right). \quad (14)$$

5° CALCUL DE N. — Il reste maintenant à calculer : $\int_0^R r^2 e^{-H \int_0^t u dt} dr$:

$$\begin{aligned} \int_0^R r^2 e^{-H \int_0^t u dt} dr &= e^{-Hu_0 t} \cdot \int_0^R (r^2 + H\lambda_1 r \sin \mu_1 r) dr \\ &= e^{-Hu_0 t} \left[\frac{R^3}{3} + H\lambda_1 \int_0^R r \sin \mu_1 r dr \right]. \end{aligned}$$

On a vu au paragraphe 3 que :

$$\int_0^R r \sin \mu_1 r dr = \frac{hR}{\mu_1^2} \cdot \sin \mu_1 R$$

en remplaçant λ_1 par sa valeur, donnée par (11), il vient :

$$\begin{aligned} \int_0^R r^2 e^{-H \int_0^t u dt} dr &= e^{-Hu_0 t} \left[\frac{R^3}{3} + \frac{2hu_0}{K} \cdot \frac{\sin \mu_1 R}{\mu_1^4 \left(1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R} \right)} \cdot \frac{hR \sin \mu_1 R}{\mu_1^2} (1 - e^{-\mu_1^2 K t}) \right] \end{aligned}$$

en faisant les approximations précédentes, c'est-à-dire en négligeant les puissances de R supérieures ou égales à 2 et en opérant les substitutions qui en découlent :

$$\frac{\sin \mu_1 R}{\mu_1 R} = 1 \quad \mu_1^2 = \frac{3h}{R} \quad 1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R} = 2hR \quad (15)$$

on obtient pour l'équation exprimant le nombre de moles de corps A subsistant dans un grain à un instant t :

$$N = \frac{4}{3} \pi n_0 R^3 e^{-Hu_0 t} \left[1 + \frac{Hu_0}{3Kh} R \left(1 - e^{-\frac{2h}{R} K t} \right) \right]$$

ou puisque $Kh = a$:

$$N = \frac{4}{3} \pi n_0 R^3 e^{-Hu_0 t} \left[1 + \frac{Hu_0}{3a} R \left(1 - e^{-\frac{3a}{R} t} \right) \right]. \quad (16)$$

6^o REMARQUES SUR LA FORMULE (16). — La quantité $1 - e^{-\frac{2a}{R}t}$ étant toujours positive, la formule (16) montre que le nombre de moles du solide initial subsistant à l'instant t est plus grand que si la réaction n'était pas freinée par la diffusion, c'est-à-dire si toutes les molécules du solide pouvaient être aussi facilement atteintes par le gaz.

Prenons le logarithme des deux membres de (16), il vient :

$$\ln N = \ln \frac{4}{3} \pi n_0 R^3 - Hu_0 t + \ln \left[1 + \frac{Hu_0}{3a} \left(1 - e^{-\frac{3a}{R}t} \right) \right]$$

la quantité $1 - e^{-\frac{3a}{R}t}$ tend vers 1 lorsque le temps croît, le logarithme de la quantité entre crochets tend vers une valeur constante.

La courbe représentative des variations de $\ln N$ en fonction du temps, tend vers une droite de coefficient angulaire $-Hu_0$ (fig. 1). Cette courbe à l'origine du temps est normale à l'axe des ordonnées. En effet sa tangente a pour coefficient angulaire :

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = -Hu_0 \left(1 + \frac{Hu_0 R}{3a} \right) \frac{1 - e^{-\frac{3a}{R}t}}{1 + \frac{Hu_0}{3a} R \left(1 - e^{-\frac{3a}{R}t} \right)}$$

qui, pour toute valeur finie de R , non nulle, prend la valeur zéro pour $t = 0$ et $-Hu_0$ pour $t = \infty$.

Au bout d'un temps suffisant on doit donc constater expérimentalement que la vitesse de la réaction est constante. Sa vitesse est alors celle qu'aurait la réaction si toutes les molécules de solide avaient la même probabilité d'être atteintes par les molécules de gaz, c'est-à-dire si la réaction se produisait entre phases gazeuses.

Il n'est pas sans intérêt de noter ici que pour une valeur donnée de t la quantité $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} + Hu_0$ est d'autant plus grande que H est plus grand, de sorte que la courbe représentative des variations de $\ln N$ est d'autant plus lente à se confondre avec une droite que la vitesse de réaction est plus grande. C'est précisément ce que l'on constate expérimentalement.

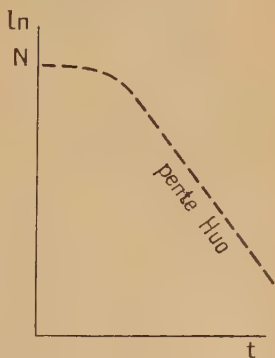


Fig. 1.

CHAPITRE III

DEUXIÈME APPROXIMATION. DISCUSSION

Il est très troublant de constater que le coefficient de diffusion K a disparu de la formule (16), puisqu'il n'intervenait que par le produit Kh . Ceci a pour signification que si les grains sont très petits, la diffusion n'intervient plus comme nous l'avons déjà fait remarquer. Il faut toutefois supposer, pour que le calcul garde un sens, que K est différent de zéro. S'il n'en était pas ainsi, l'équation d'échange (3) perdrait toute signification.

1° APPROXIMATION DU SECOND ORDRE. — Dans cette seconde approximation on conserve les termes contenant les puissances de R égales à 2 et on néglige les termes supérieurs.

Si dans le développement de la seconde exponentielle de l'équation (12) on conserve les termes en $\lambda_2, \lambda_3, \dots$, etc., on introduit dans l'équation des termes en R de puissance supérieure à 2. Conformément à l'hypothèse faite pour ce calcul, on est en droit de les négliger et de ne conserver que les termes en λ_1 .

Remplaçons l'équation (14) par la suivante :

$$e^{-H \int_0^t u dt} = e^{-H u_0 t} \left[1 + H \lambda_1 \frac{\sin \mu_1 r}{r} + \frac{H^2 \lambda_1^2}{2!} \frac{\sin^2 \mu_1 r}{r^2} + \dots \right] \quad (17)$$

on a, par suite :

$$N = 4\pi n_0 e^{-H u_0 t} \int_0^R \left(r^2 + H \lambda_1 r \sin \mu_1 r + \frac{H^2 \lambda_1^2}{2!} \sin^2 \mu_1 r + \frac{H^3 \lambda_1^3}{3!} \frac{\sin^3 \mu_1 r}{r} + \dots \right) dr. \quad (18)$$

L'intégration des deux premiers termes sous le signe \int se fait comme précédemment. On y revient cependant en remplaçant μ_1 par une valeur plus approchée qu'en (15).

Si on conservait les substitutions (15), on pourrait remplacer λ_1 par :

$$\frac{R^{3/2}}{(3h)^{1/2}} \left(1 - e^{-\frac{3h}{R} K t} \right)$$

or :

$$\int_0^R \sin^2 \mu_1 r dr = \int_0^R \frac{1 - \cos 2\mu_1 r}{2} dr = \frac{R}{2} - \frac{\sin 2\mu_1 R}{4\mu_1}$$

le troisième terme sous le signe \int en (18) donnerait des termes en R^3 et R^4 . De même :

$$\int_0^R \frac{\sin^p \mu r}{r^{p-2}} dr = \int_0^R \frac{\left(\mu r - \frac{\mu^3 r^3}{6} + \dots \right)^p}{r^{p-2}} dr \approx \int_0^R \mu^p r^2 dr = \frac{\mu^p R^3}{3}$$

le terme en $\lambda_1^p \frac{\sin^p \mu_1 r}{r^{p-2}}$ donne des termes de degré au moins égal à : $R^{3p-2} \cdot \mu_1^p \cdot R^3 = R^{p+3}$ donc supérieur à 2. Si l'on veut avoir des termes en R^2 il faut conserver la formule mais en poussant plus loin l'approximation sur μ_1 .

Pour cela au lieu des substitutions (15) on fait :

$$\mu_1^2 = \frac{3h}{R\left(1 + \frac{hR}{2}\right)} \quad \left(\frac{\sin \mu_1 R}{\mu_1 R}\right)^2 = \left(1 - \frac{\mu_1^2 R^2}{6}\right)^2 = \frac{1 - \frac{hR}{2}}{1 + \frac{hR}{2}}$$

$$1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R} = 1 - \left(1 - \frac{2^2 \mu_1^2 R^2}{6}\right) = \frac{2hR}{1 + \frac{hR}{2}}$$

on obtient (chap. II, § 5) :

$$\int_0^R r^2 \cdot e^{-H \int_0^t u dt} \cdot dr$$

$$= e^{-H u_0 t} \frac{R^3}{3} \left[1 + \frac{6h^2 u_0}{K} \left(\frac{\sin \mu_1 R}{\mu_1 R}\right)^2 \frac{1}{\mu_1^4} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\sin 2\mu_1 R}{2\mu_1 R}} \cdot (1 - e^{-\mu_1^2 K t}) \right]$$

$$= e^{-H u_0 t} \frac{R^3}{3} \left[1 + \frac{H u_0}{3hK} \left(1 - \frac{hR}{2}\right) \left(1 + \frac{hR}{2}\right)^2 R \left(1 - e^{-\frac{3hK}{R\left(1 + \frac{hR}{2}\right)} t}\right) \right]$$

ou si on néglige les puissances de R supérieures à 2 :

$$N = \frac{4}{3} \pi n_0 R^3 e^{-H u_0 t} \left[1 + \frac{H u_0}{3K} \left(1 + \frac{aR}{2K}\right) R \left(1 - e^{-\frac{3at}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}}\right) \right] \quad (16')$$

cette formule tend bien vers (16) quand K devient grand ou plutôt lorsque le rapport $\frac{aR}{2K}$ devient petit devant l'unité.

2° REMARQUES SUR LA FORMULE (16'). — Comme dans la formule (16), le terme entre crochets représente le retard que la diffusion introduit dans le développement de la réaction. Il n'apparaît pas à première vue que le terme entre crochets dans (16') soit plus grand que dans (16), c'est-à-dire lorsque l'on suppose les grains très petits. En effet, si le facteur $1 + \frac{aR}{2K}$ est d'autant plus grand que $\frac{aR}{2K}$ est grand, le facteur $1 - e^{-\frac{3at}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}}$ est par contre d'autant plus petit.

Pour étudier la variation du terme correcteur avec $\frac{aR}{2K}$, posons :

$$\frac{3at}{R} = b \quad 1 + \frac{aR}{2K} = x \quad y = \left(1 + \frac{aR}{2K}\right) \left(1 - e^{-\frac{3at}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}}\right) = x \left(1 - e^{-\frac{b}{x}}\right)$$

et voyons comment varie y en fonction de $\frac{aR}{2K}$.

On a, en dérivant par rapport à x :

$$y' = 1 - e^{-b/x} \left(1 + \frac{b}{x}\right)$$

$$y'' = -\frac{b^2}{x^3} e^{-b/x}$$

y'' étant toujours négatif, y' décroît constamment quand x croît, y' est toujours positif et par suite y croît toujours avec x , c'est-à-dire croît avec $\frac{aR}{2K}$.

Ainsi le nombre de moles de solide A subsistant à un instant t augmente quand $\frac{aR}{2K}$ croît, ou, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque le coefficient de diffusion diminue ce qui est conforme à l'intuition.

Quant à la vitesse instantanée de la réaction, on a :

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = -Hu_0 \left[1 + \frac{Hu_0 R}{3a} \left(1 + \frac{aR}{2K} \right) \right] \frac{1 - e^{-\frac{3at}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}}}{1 + R \frac{Hu_0}{3a} \left(1 + \frac{aR}{2K} \right) \left[1 - e^{-\frac{3at}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}} \right]}$$

(19)

pour $t=0$, la vitesse de la réaction est nulle. Elle tend vers $-Hu_0$ quand t augmente indéfiniment. On retrouve donc bien en seconde approximation les mêmes conclusions qu'en première approximation. Les formes (16) et (16') fourniront des résultats d'autant plus voisins que $\frac{aR}{2K}$ sera plus petit devant l'unité.

3° SUR L'INFLUENCE RELATIVE DES COEFFICIENTS K ET a . — L'examen de la formule (16') montre que le coefficient de diffusion K n'intervient que dans le rapport $\frac{aR}{2K}$. Cette quantité doit être de dimension zéro, ce qui est conforme à l'équation d'échange (3). Si :

$$\frac{aR}{2K} \ll 1 \quad (20)$$

on peut remplacer (16') par (16). Le facteur susceptible de ralentir la réaction est le coefficient d'adsorption α .

Si la condition (20) n'est pas satisfaite, ce que l'on exprimera par :

$$\frac{\alpha R}{2K} < 1 \quad (21)$$

la réaction est ralentie à la fois par la perméabilité imparfaite de la surface du grain et par la lenteur de la diffusion à l'intérieur de celui-ci.

Dans l'un comme dans l'autre cas, la vitesse de réaction part de zéro, puis croît avec le temps en s'approchant exponentiellement de la vitesse Hu_0 qu'aurait la réaction entre phase gazeuse. La conclusion essentielle de ces calculs subsiste quel que soit le degré d'approximation qu'on envisage :

Il doit être possible de déduire d'expériences, où l'on fait réagir un gaz sur une poudre, dans des conditions conformes aux hypothèses faites au début, la vitesse spécifique de la réaction.

Il suffit pour cela de construire expérimentalement la courbe de $\ln N$ en fonction du temps et de mesurer la pente de la partie rectiligne à laquelle on doit arriver pour de grandes valeurs de t .

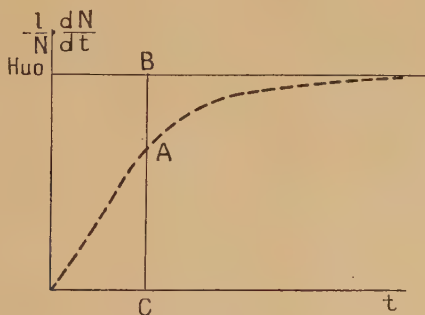


Fig. 2.

Il ne paraît pas impossible, *a priori*, d'aller plus loin et de déduire de ces expériences la valeur des quantités α et K .

Il faut construire pour cela expérimentalement la courbe des variations du coefficient angulaire des tangentes à la courbe $\ln N$.

D'après l'expression (19) cette courbe aura l'allure de celle représentée figure 2.

Lorsque t croît, elle tend vers une asymptote horizontale parallèle

à l'axe des temps d'ordonnée Hu_0 . Le rapport $\frac{AB}{CB}$ est donné par l'expression :

$$\frac{AB}{CB} = \frac{-\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} - Hu_0}{Hu_0} = \frac{-e^{-\frac{3at}{R\left(1+\frac{aR}{2K}\right)}}}{1 + \frac{Hu_0}{3a} \left(1 + \frac{aR}{2K}\right) \left[1 + e^{-\frac{3at}{R\left(1+\frac{aR}{2K}\right)}}\right]}. \quad (22)$$

La variation du logarithme de ce rapport doit être représentée par une droite sauf au voisinage immédiat de l'origine, c'est-à-dire pour des temps très petits.

Lorsque la condition (20) est satisfaite la pente de cette droite est :

$$m = -\frac{3a}{R}$$

si elle n'est pas satisfaite, c'est-à-dire si on se trouve dans le cas (21), la pente est :

$$m = -\frac{3a}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}.$$

Supposons que l'on ait construit la courbe $\lg \frac{AB}{CB}$ en fonction du temps pour deux valeurs des rayons des grains R et R_0 , avec des poudres de finesses différentes. Si dans les deux cas les poudres étaient assez fines pour que l'on ait $\frac{aR}{2K} \ll 1$, on devra avoir :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{R_0}{R} \quad (23)$$

ce que l'on vérifie en mesurant R , R_0 , m et m_0 . Lorsqu'il en est ainsi :

$$a = -\frac{mR}{3}.$$

Au contraire si la relation (23) n'est pas vérifiée par l'expérience, c'est la relation :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{R_0\left(1 + \frac{aR_0}{2K}\right)}{R\left(1 + \frac{aR}{2K}\right)}$$

qui doit l'être. On en déduit la valeur de $\frac{K}{a}$:

$$\frac{K}{a} = \frac{1}{2} \frac{m_0 R_0^2 - m R^2}{m R - m_0 R_0}.$$

Ainsi donc, si on peut étudier la réaction sur une série de poudres bien calibrées de finesses variables, les moins fines permettront de déterminer $\frac{K}{a}$ et les plus fines a .

On verra plus loin à quelles difficultés expérimentales se heurte la détermination pratique de ces facteurs.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

CHOIX DE LA RÉACTION

Dans le but de confronter avec l'expérience les considérations exposées dans la première partie, nous avons choisi comme test l'étude de la réduction d'un oxyde par l'hydrogène gazeux. Dans ce cas il n'y a pas lieu de supposer qu'il se forme une couche protectrice puisque l'on retire de l'oxygène aux molécules solides et qu'il n'y a pas de vraisemblance pour que la molécule solide moins oxygénée produite, soit plus volumineuse que la molécule initiale. En outre, sa molécule étant petite, l'hydrogène est un gaz diffusant vite dans les solides.

Pour obtenir des résultats facilement interprétables du point de vue cinétique, il importe de se placer dans des conditions telles que l'on ait un maximum de chances d'observer un phénomène pur ; c'est-à-dire un phénomène où la substance solide étudiée passe d'une combinaison chimique A à une combinaison B, sans réaction simultanée de B et de A avec le gaz, sans qu'il existe entre A et B d'états intermédiaires instables et sans qu'il y ait catalyse de la réaction par l'un des produits formés. Il faut encore pour que les conditions expérimentales satisfassent aussi bien que possible aux hypothèses sur lesquelles est basée la théorie, que le corps solide choisi comme test soit très poreux, c'est-à-dire préparé par dissociation d'un autre corps solide par la chaleur.

Nous avons envisagé comme test possible la réduction des oxydes de plomb, de manganèse et de molybdène par l'hydrogène gazeux. Avant d'entreprendre des expériences de mesure des vitesses de réaction nous avons voulu préciser du point de vue chimique qualitatif le comportement de ces oxydes dans l'hydrogène [7], [8].

1° APPAREILLAGE. — L'appareil avec lequel a été faite cette étude préliminaire est construit sur le principe indiqué par Jolibois [9]. Il comporte un galvanomètre double de Le Chatelier et Saladin monté de telle sorte que dans l'un des galvanomètres passe un courant proportionnel à la température du corps soumis à la réaction et dans l'autre un courant proportionnel à la pression qui règne dans l'appareil. L'enceinte dans laquelle s'effectue la réaction est en communication avec un manomètre à mercure (fig. 3). Dans la branche barométrique AB de ce dernier est tendu un fil de platine fin, 1/10 de millimètre environ de diamètre bien régulier, de 50 cm. de longueur.

Ce fil est constamment parcouru par un courant électrique; le galvanomètre qui doit enregistrer la pression est en dérivation aux bornes AB du fil.

Lorsque le mercure monte dans la branche AB la longueur du fil parcouru par le courant diminue ainsi que l'intensité dans le galvanomètre G_2 . Le courant est sensiblement proportionnel à la longueur du fil extérieur au mercure.

Le galvanomètre G_1 qui donne les températures est relié à un couple thermoélectrique étalonné avec ce galvanomètre. Le galvanomètre G_2 est gradué expérimentalement en mesurant au cathétomètre la différence de niveau du mercure.

La substance à étudier est disposée dans un creuset C placé au moyen d'un tube K au centre d'un tube chauffé électriquement par un four F. La partie inférieure du tube est fermée par un creuset de porcelaine D dans lequel on met de l'anhydride phosphorique destiné à absorber la vapeur d'eau produite par la réduction. Une soudure latérale M permet de faire le vide et d'introduire l'hydrogène nécessaire.

On peut ainsi, au moins qualitativement, comparer des vitesses de réduction et mesurer, pour une vitesse d'échauffement donnée, la température à laquelle la réaction prend une vitesse appréciable. La vitesse de chauffe dans nos expériences était de 75° C à l'heure.

On peut ainsi, au moins qualitativement, comparer des vitesses de réduction et mesurer, pour une vitesse d'échauffement donnée, la température à laquelle la réaction prend une vitesse appréciable. La vitesse de chauffe dans nos expériences était de 75° C à l'heure.

2° RÉDUCTION DES OXYDES DE MANGANÈSE. — Il existe deux variétés allotropiques du bioxyde de manganèse MnO_2 . La variété α se prépare par voie humide et pour cette raison on ne s'y arrêtera pas car les conditions de porosité des grains pourraient ne pas être satisfaites.

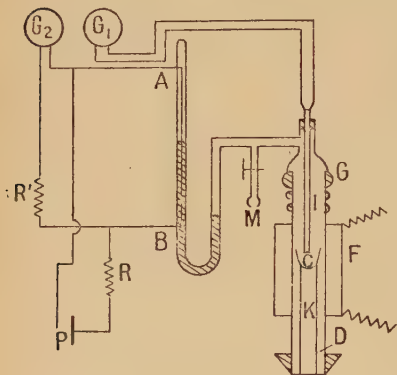


Fig. 3.

La variété β s'obtient par calcination du nitrate à 300°C . La marche de sa réduction est représentée par la courbe I (fig. 4) ; elle fournit du sesquioxyde, mais sans qu'il soit possible de s'arrêter à un palier. D'ailleurs si l'on prépare du sesquioxyde par chauffage dans l'hydrogène à 220°C , la courbe de réduction de ce sesquioxyde est représentée par la courbe II, on voit que la réaction débute lentement

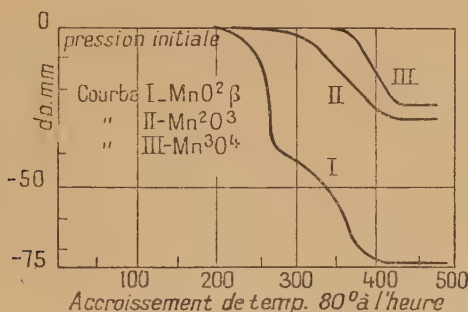


Fig. 4.

vers 250°C . De la courbe I on peut conclure que la réduction de $\text{MnO}_2\beta$ n'est pas favorable pour servir à la vérification de la théorie, en effet la différence des températures pour le commencement de la réduction de MnO_2 et de la réduction de Mn_2O_3 est trop faible pour que l'on puisse éviter d'avoir deux réactions simultanées.

Parmi les oxydes de manganèse il reste l'oxyde salin Mn_3O_4 que l'on prépare par calcination du bioxyde à haute température. Sa réduction est représentée courbe III, elle débute vers 355°C pour donner MnO . Cet oxyde pourrait donc être utilisé comme test.

3° RÉDUCTION DES OXYDES DE

PLOMB. — L'oxyde de plomb PbO est le seul se préparant par voie sèche. On peut l'obtenir en détruisant par la chaleur

un certain nombre de composés du plomb : minium entre 530° et 580°C , bioxyde entre 800° et 820°C . La réduction de l'oxyde de plomb obtenu par chauffage du minium est représentée courbe I (fig. 5).

On observe un changement de pente vers 340°C , qui pourrait correspondre au passage par Pb_2O ; il ne nous a pas été possible

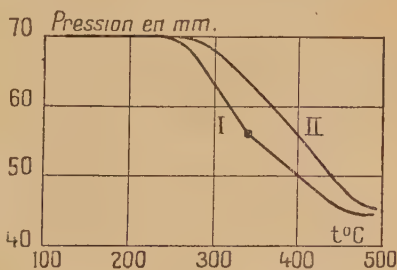


Fig. 5.

d'arrêter la réaction à ce stade quoique Sabatier et Espil pensent l'avoir obtenu par réduction. L'existence d'un point d'inflexion oblige à éliminer cette réaction pour nos expériences de cinétique.

Nous reproduisons pour mémoire, courbe II, la réduction de la litharge qui ne peut convenir à notre travail puisque c'est un oxyde fondu.

4° RÉDUCTION DES OXYDES DE MOLYBDÈNE. — L'anhydride molybdique MoO_3 se prépare par dissociation du molybdate d'ammonium vers 400°C . La courbe de réduction de ce corps par l'hydrogène est reproduite figure 6. La réduction de MoO_3 qui commence un peu

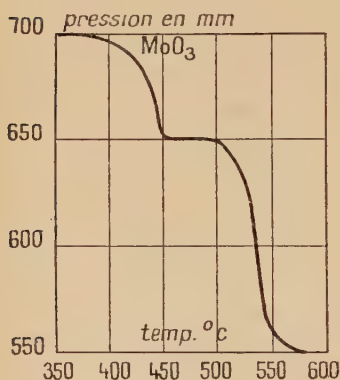


Fig. 6.

au-dessous de 400°C est rapide à partir de 430°C . On remarque un palier très net correspondant à MoO_2 ; celui-ci commence à entrer en réaction à 500°C pour donner directement Mo . L'absence de point d'inflexion ou de changement brusque de pente indique qu'il n'y a vraisemblablement pas de composés intermédiaires.

Cette réaction a été étudiée antérieurement par Guichard [10] qui arrive aux mêmes conclusions. Il donne pour le début décelable de la réaction 450°C , alors qu'à cette température la courbe que nous avons obtenue indique une réaction déjà

rapide. Cette divergence peut s'expliquer par des raisons que nous verrons plus loin. Guichard n'a pas non plus mis en évidence de composés intermédiaires entre MoO_3 et MoO_2 . D'après ces résultats la réduction de MoO_2 commencerait aussi au-dessus de 500°C .

5° CONCLUSIONS. — De cette étude qualitative sur la réduction des oxydes il résulte que parmi ceux étudiés les oxydes les plus favorables pour la confrontation de la théorie avec l'expérience sont l'oxyde salin de manganèse Mn_3O_4 et l'oxyde molybdique. Tant par leur mode de préparation que par leur comportement avec l'hydrogène ils semblent, *a priori*, convenir également l'un et l'autre. C'est sur l'oxyde de molybdène MoO_3 que nous avons fait notre étude expérimentale.

CHAPITRE II

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

1° APPAREILLAGE. — La plupart des travaux qualitatifs faits sur la réaction d'un gaz sur un solide pulvérulent ont été faits, comme dans nos expériences précédentes (II^e partie, chap. I^{er}), en vase clos. Le réactif solide est enfermé dans une enceinte contenant une certaine masse de gaz dont on observe, soit la variation de pression à volume constant, soit la variation de volume à pression constante.

En général, aucune précaution n'est prise pour éliminer l'influence de la diffusion du gaz dans les espaces intergranulaires, au sein de la masse de poudre.

Dans des expériences anciennes, nous avons essayé d'atténuer

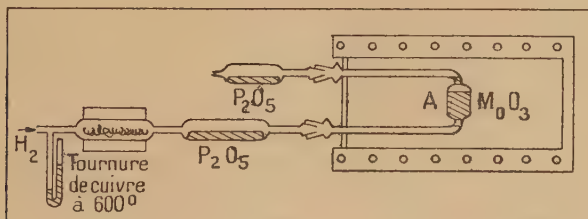


Fig. 7.

l'importance de ce facteur diffusion en mettant en mouvement le gaz qui est au contact de la poudre. Ces expériences ont complètement déçu notre attente. En faisant des pesées de la nacelle à des intervalles de temps réguliers, on constate un ralentissement rapide après les premières minutes de la réaction.

Comme nous l'avons déjà dit, il est très difficile de réaliser pratiquement les conditions parfaites envisagées plus haut; c'est-à-dire avec des grains assez petits pour rester longtemps en suspension dans le gaz. On peut s'en rapprocher en utilisant un appareil tel que celui schématisé sur la figure 7.

L'hydrogène est fourni par une bouteille sous pression, les traces d'oxygène sont éliminées par passage du gaz sur de la tournure de cuivre chauffée aux environs de 600° C, puis dans un long tube contenant de l'anhydride phosphorique. Le gaz ainsi purifié entre dans le

tube à réaction A plongé dans un four à température réglable. Le four utilisé est un four Chevenard à régulation par dilatation d'une tige. Aux alentours de 500°C la constance de la température est nettement supérieure au degré. Après avoir traversé la poudre placée en A le gaz sort du tube à réaction pour passer de nouveau sur de l'anhydride phosphorique.

L'ensemble de la canalisation d'amenée du gaz et du tube à réaction est lié rigidement à un support fixe, le four A est monté sur un chariot pouvant subir un mouvement de translation horizontal permettant l'enfournement et le défournement faciles et rapides du tube A.

Le tube à réaction A a la forme d'un tube en U avec un renflement à la base ; il est relié à la canalisation d'amenée du gaz par un rodage normalisé OO non graissé. Le manque d'étanchéité pouvant résulter de ce que le rodage est maintenu sec est sans inconvénient puisque dans ces expériences la pression d'hydrogène sera toujours supérieure à la pression atmosphérique, les fuites étaient d'ailleurs assez petites pour qu'on ne puisse pas les déceler à la flamme. Les branches de l'U sont en tubes Pyrex de 4 mm. de diamètre intérieur.

À l'extrémité inférieure de la partie renflée de A se trouve un petit tampon de coton de verre ou d'amiante cardée bien nettoyé, ce tampon ne doit pas être très tassé pour ne pas opposer de résistance notable au passage du gaz, son but est simplement de soutenir le réactif en poudre contenu dans la partie évasée. Le corps élargi de A est un tube de 16 mm. de diamètre sur 30 mm. de hauteur, il est rempli de poudre préalablement tamisée mais sans que celle-ci soit tassée. À la partie supérieure de A se trouve un autre tampon serré offrant une résistance notable au passage du gaz de façon à créer une surpression du gaz au contact de la poudre. Dans nos expériences la pression d'hydrogène était de 20 cm. de mercure supérieure à la pression atmosphérique.

La pression était indiquée par un manomètre en U placé entre la bombe d'hydrogène et le tube de cuivre réduit.

Cette technique nous a donné de bons résultats. Si l'on ne met pas de tampon, ou un tampon insuffisamment serré à l'aval de la poudre, on constate, que même pour de petits débits de gaz, il se forme dans la masse de la poudre un canal que l'on décele à la formation d'un entonnoir à la partie supérieure de la poudre. La plus grande partie du gaz s'écoule par ce canal et le contact entre le gaz et l'ensemble des grains est mauvais. Les mesures quantitatives montrent d'ailleurs que dans ces conditions les vitesses de réaction mesurées ne sont pas constantes, on retombe dans les inconvénients observés en utilisant une nacelle. Si au contraire le tampon placé en aval est assez serré pour créer une surpression, on voit, lorsqu'on introduit le gaz, une sorte de gonflement de toute la masse de la poudre donnant bien l'impression d'une excellente diffusion du gaz dans tout l'ensemble.

Il peut même arriver que la poudre se mette à tourbillonner dans le tube A réalisant alors exactement les conditions idéales de la théorie.

L'évasement du tube A est également nécessaire, car si la poudre est placée dans un tube du même diamètre que celui d'amenée du gaz, ou bien elle se tasse exagérément formant bouchon, ou bien elle est chassée par le courant gazeux.

Tel qu'il était construit pour nos expériences, notre dispositif a l'inconvénient qu'il est pratiquement impossible de reproduire un même tassage du bouchon de coton de verre d'une expérience à l'autre, de sorte que l'on ne pouvait pas travailler toujours rigoureusement avec la même pression et le même débit. Si l'on se fixe la pression on est obligé d'agir sur le débit et *vice versa*. En fait c'est la pression que nous avons maintenue constante ; comme on a toujours un grand excès de gaz il est probable que le débit n'a pas d'influence sensible sur la vitesse de réaction.

Sur les tubes à réaction qui ont été utilisés, la longueur des branches de l'U était de 150 mm., les diamètres étant ceux indiqués plus haut. Cette dimension et cette disposition de tube, susceptibles d'ailleurs de modification, se sont révélées commodes à l'usage, le poids réduit et l'encombrement relativement restreint permettant de placer facilement le tube sur une balance de précision.

2^e MÉTHODE DE MESURE. — La méthode de mesure employée est très élémentaire, elle présente de gros défauts que nous analyserons et qu'il sera possible d'atténuer ou d'éliminer, par la construction d'un appareil plus compliqué.

Dans ce premier travail nous ne nous sommes pas attachés à perfectionner l'appareillage. Comme aucun travail de ce genre ne nous était connu, nous ne pouvions pas préjuger du résultat et nous n'avons pas voulu nous engager dans la construction d'un appareil très ouvragé pour des expériences dont le résultat était alors incertain. C'est par la méthode la plus simple que nous avons cherché à nous orienter.

Dans nos expériences la vitesse de réduction était déterminée par la perte de poids du tube à réaction. Pour obtenir un résultat correct quelques précautions sont nécessaires. Voici notre mode opératoire exact :

a) Le tube à cuivre étant chaud et soumis depuis quelque temps à un courant d'hydrogène, on monte sur la canalisation, au moyen des rodages le tube à réaction rempli d'oxyde molybdique tamisé, et on y laisse circuler l'hydrogène à la température ambiante pendant 10 minutes. Le but de cette opération est de chasser l'air du tube à réaction.

b) Le four Chevenard, qui a été préalablement réglé à la tempéra-

ture de l'expérience, est glissé de façon à y introduire le tube à réaction. On note l'heure.

c) On laisse le tube dans le four pendant un temps déterminé. Si le four est à basse température (400° C environ) 1 ou 2 heures. S'il est au-dessus de 405° C une demi-heure, jamais moins. Il ne faut pas que les durées de réaction soient trop courtes, car les périodes initiale et finale pendant lesquelles la température de la poudre se met en équilibre prendraient une importance relative non négligeable par rapport à la durée de la réaction.

d) Le four est glissé en sens inverse pour défourner le tube à réaction. Celui-ci est maintenu 10 minutes sur la canalisation de façon à revenir à la température ambiante en restant au contact de l'hydrogène. Il ne faut pas en effet que l'air atmosphérique entre dans l'appareil alors que le réactif solide est encore chaud, il serait capable de se réoxyder partiellement et les résultats en seraient totalement faussés.

e) Le tube à réaction est détaché de la canalisation et porté sur une balance à amortisseurs à air sensible au $1/100$ mg. On attend ainsi 15 minutes avant de noter le poids. Le tube est alors disponible pour une nouvelle expérience.

3^o CRITIQUE DE LA MÉTHODE DE MESURE. — Le mode opératoire décrit prête à plusieurs critiques immédiates :

1^o L'opération (a) constitue une précaution imparfaite; il eût été plus correct de dégazer la poudre à réduire dans le vide, mais ceci entraîne une complication non négligeable de l'appareil. Il faut alors que l'appareil soit étanche, ce qui exclut la mesure par pesée puisque les rodages doivent être graissés.

On ne peut, d'autre part, pas utiliser un appareil où le gaz circule en circuit fermé et où l'on mesurerait la vitesse de la réaction par abaissement de la pression d'hydrogène. En effet il est pratiquement commode d'utiliser des masses d'anhydride molybdique de l'ordre de 3 g., or la réduction de 3 g. de MoO_3 en MoO_2 entraîne la disparition de 466 cm^3 d'hydrogène sous la pression atmosphérique. On introduirait alors une nouvelle variable, la pression. Or d'après la théorie exposée dans la première partie, la vitesse de réaction est fonction de la concentration du gaz, c'est-à-dire de la pression. Dans ces premières expériences, il y a lieu d'éviter l'introduction d'une variable supplémentaire.

2^o Au moment de l'enfournement et du défournement du tube à réaction, l'inertie thermique de la substance solide entraîne sur la mesure du temps de la réaction une erreur impossible à éviter dans toutes méthodes de mesures discontinues.

3^o Au moment de la pesée du tube à réaction (opération e) on laisse le tube 15 minutes sur la balance. La durée de cette attente est purement arbitraire, la raison en est la suivante :

Lorsqu'on détache le tube de la canalisation, quand il est revenu à la température ambiante, il est plein d'hydrogène. Le tube étant ouvert, cet hydrogène diffuse lentement et à la longue la poudre est baignée par de l'air. Quand on porte le tube sur la balance, on constate un gain de masse assez rapide dans les premières minutes, mais il faut plusieurs heures avant que le poids du tube à réaction se stabilise. Si l'on veut attendre la stabilisation complète les mesures deviennent si longues que le travail prend des proportions prohibitives. Dans les meilleures conditions il faut au moins 24 heures pour chaque point de la courbe; or, tout au moins pour les premières expériences, il était nécessaire de faire un grand nombre de points pour s'assurer de la fidélité de la méthode.

On a observé avec une bonne constance, qu'en opérant toujours rigoureusement de la même façon sur des masses initiales de 3 g. d'oxyde environ, le gain de masse de la poudre, entre la troisième minute, après la séparation du tube à réaction de la canalisation, et la quinzième minute, était compris entre 0,0032 g. et 0,0040 g. Le gain de poids à la quinzième minute étant de 0,0001 g. par minute, on choisissait les durées de réaction de façon que la perte de masse au cours de la réaction soit de l'ordre de 0,030 g.

C'est sans doute sur ce point que la méthode actuellement employée est le plus critiquable. On a cherché à obvier à cet inconvénient en bouchant le tube à réaction avec des rodages secs fermés ou avec des bouchons. Cette solution est plus mauvaise encore que la première. Au moment où l'on retire le tube de la canalisation il y a toujours un petit intervalle de temps où le tube est ouvert et c'est à ce moment que la diffusion est la plus rapide, en outre à travers ces joints imparfaits l'hydrogène diffuse lentement. Le gain de masse est plus lent que dans le cas précédent, mais n'est pas nul, de sorte que finalement le gain en précision est des plus aléatoires. Nous nous en sommes tenus au processus de mesure décrit, en pensant qu'en opérant toujours rigoureusement de la même façon nous commettions chaque fois la même erreur systématique qui disparaît dans le calcul de la vitesse de la réaction.

CHAPITRE III

ÉTUDE QUALITATIVE DE LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE PAR L'HYDROGÈNE GAZEUX [12]

1° FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE. — La première expérience faite pour essayer la méthode a été de suivre la réduction à température constante, en construisant la courbe des pertes de masse de la substance solide en o/o en fonction du temps, afin de s'assurer que les points

expérimentaux obtenus étaient régulièrement placés sur une courbe.

On a reproduit une de ces courbes sur la figure 8. Elle est relative à une réduction faite à 455° C. La masse initiale de la poudre était de 2,46815 g., la pression d'hydrogène de 20 cm. de mercure au-dessus de la pression atmosphérique.

On voit que les points sont effectivement bien placés sur une courbe

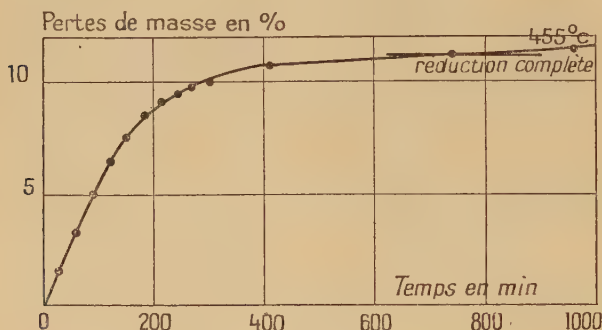


Fig. 8.

passant par l'origine, sur laquelle on ne voit aucun point singulier susceptible de faire penser à l'apparition de composés intermédiaires. Le trait horizontal en haut à droite correspond à la transformation complète du MoO_3 en MoO_2 . La courbe coupe cette horizontale avec une faible pente, ce qui tiendrait à montrer que pour cette température la vitesse de la réaction $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas absolument négligeable.

2° VARIATION DE LA VITESSE DE RÉDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. — Les expériences qui suivent sont faites comme la précédente, en se limitant au début de la réaction, c'est-à-dire à la partie pratiquement rectiligne de la courbe, mais en faisant varier la température d'une expérience à l'autre. Ces expériences ont toutes été faites avec de l'anhydride molybdique provenant de la même préparation, ce qui, comme on le verra par la suite, est fort important.

Les courbes de la figure 9 ont été tracées pour des températures plus basses que la précédente de façon à éliminer aussi complètement que possible la réduction de MoO_2 formé. Les températures s'échelonnent de 10° en 10° environ, entre 363° C et 405° C, à l'exception de la dernière faite à 445° C.

On voit que les points déterminent des droites sans ambiguïté possible entre elles, les pentes sont graduellement croissantes, correspondant à des vitesses de réaction croissantes.

Au point de vue qualitatif les courbes de la figure 9 confirment bien celle de la figure 8, elles montrent en outre que la sensibilité

de la méthode est suffisante pour suivre la variation de la vitesse en fonction de la température, bien que le domaine de température dans lequel on opère soit nécessairement restreint.

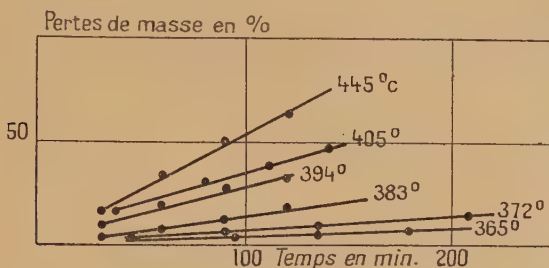


Fig. 9.

3° INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE AUQUEL A ÉTÉ SOUMIS LE SOLIDE SUR LA VITESSE DE RÉACTION. — Dans le cas de la réduction de l'anhydride molybdique, préparé dans nos expériences par décomposition du molybdate d'ammonium par la chaleur, la vitesse de réduction est assez nettement influencée par le traitement thermique subi par l'oxyde lors de sa préparation.

Dans ce premier travail où il ne s'agit en somme que d'explorer les possibilités de la méthode de mesure des vitesses de réaction d'un gaz sur une poudre, nous n'avons fait que quelques expériences sur ce sujet susceptibles toutefois de donner une idée de l'importance de cette action.

On a préparé différents échantillons d'anhydride molybdique en chauffant le molybdate d'ammonium à 405° C pendant des temps variables et en refroidissant le produit de la dissociation plus ou moins rapidement.

En appelant H' la vitesse spécifique de la réaction (si l'on se reporte au calcul fait première partie, chapitre premier, il faut poser $H' = H u_0$, nous ne faisons pas apparaître u_0 par la suite puisque toutes les expériences sont faites à la même pression) on obtient, en calculant ce coefficient comme on le verra au chapitre suivant, les résultats ci-dessous, la réduction étant conduite à 405° C :

No	Durée du chauffage à 405° C	Durée du refroidissement	$H' \cdot 10^6$
1	60 minutes	10 minutes	16,6
2	60 »	120 »	17,3
3	60 »	720 »	4,27
4	240 »	120 »	8,95
5	360 »	10 »	10,75

Les différences dans les valeurs de H' entre les expériences 1 et 2, d'une part, et, 4 et 5, d'autre part, sont respectivement dans le domaine des erreurs expérimentales possibles. Ceci semble indiquer que la brutalité du refroidissement est sans action sensible sur la vitesse, qu'il n'y a pas de phénomènes de trempe. Par contre la valeur de H' donnée par l'expérience n° 3 est beaucoup plus petite que les autres alors que la durée totale de chauffage de la poudre est beaucoup plus grande dans cette expérience. De même les valeurs de H' nos 4 et 5 sont plus petites que les valeurs nos 1 et 2, les durées totales de chauffe étant dans ces expériences-ci plus courtes que dans celles-là.

Il semble donc que le facteur qui influe sur la vitesse de réduction soit la durée totale pendant laquelle la poudre est restée à température relativement élevée.

Signalons enfin que l'âge de la poudre semble avoir lui aussi une influence sur la vitesse de réaction. Des expériences faites avec des poudres préparées rigoureusement de la même façon, mais à des époques différentes montrent que les poudres anciennes de quelques mois ont des vitesses de réaction plus petites que des poudres récentes conservées dans les mêmes conditions. Les choses se passent comme si un séjour de quelques mois à la température ambiante avait la même action qu'un séjour de quelques heures à température élevée.

Avant de quitter ce sujet, faisons une remarque importante. On pourrait penser que l'action du vieillissement ou du traitement thermique est attribuable à un tassement progressif des molécules dans les grains de sorte que les hypothèses faites ne seraient plus vérifiées et le ralentissement dû à une diffusion plus lente du gaz dans les grains. Cette explication est improbable parce que l'étude quantitative telle qu'on le verra au chapitre suivant montre que les conclusions de la théorie se vérifient dans tous les cas, c'est-à-dire que la vitesse de la réaction tend rapidement vers une valeur constante, ce dont on se rend compte en construisant expérimentalement la courbe $\lg N = f(t)$ qui tend vers une droite de pente $-H'$. Dans le cas où la poudre est vieille, ou si elle a séjourné à haute température, la pente est plus faible, mais rien ne fait penser que les hypothèses ne sont plus vérifiées.

4° INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES GRAINS. — On a vu dans la première partie que la vitesse spécifique de réaction devait être théoriquement indépendante du diamètre des grains.

Dans son travail sur la réduction des oxydes métalliques, Beltran [3] a signalé la grande difficulté pratique qu'il y a à obtenir des grains de dimension uniforme. Dans le cas de l'anhydride molybdique, préparé par dissociation thermique, on constate qu'il n'y a pas à pro-

prement parler de grains. En effet, si on tamise une certaine quantité de poudre avec des tamis à mailles de plus en plus serrées, on voit qu'en agitant suffisamment longtemps, toute la poudre finit par traverser le tamis le plus fin, bien que l'aspect initial ne soit pas celui d'une poudre impalpable. Ceci indique que les agglomérats petits ou gros qui existent avant tamisage sont extrêmement fragiles et finissent par se morceler presque indéfiniment sous l'action de chocs, même peu violents, tels que ceux auxquels ils sont soumis dans un tamis manœuvré à la main.

Au point de vue expérimental il y aurait lieu de distinguer deux sortes de corps pulvérulents. D'une part, les poudres obtenues par

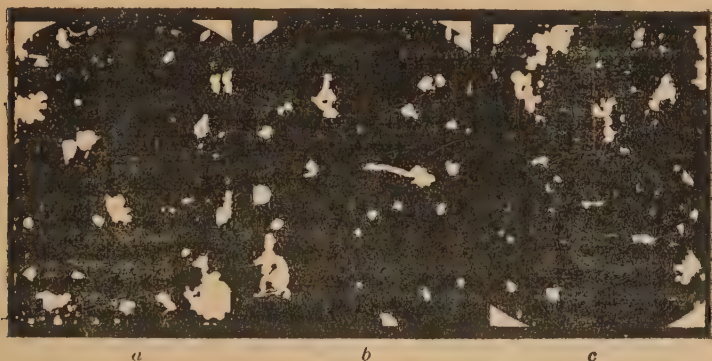


Fig. 10.

broyage d'un solide, cristallisé ou non, où les grains sont vraiment de petites portions de solide de dimension bien définie. C'est le cas des petites sphérules de nickel sur lesquelles a expérimenté Valensi. Il est alors vraisemblable que le coefficient de diffusion du gaz dans les particules est petit et que par suite la méthode s'applique mal à la mesure des vitesses de réaction

D'autre part, les poudres obtenues par dissociation d'une substance solide. La matière est alors extrêmement friable et très poreuse; le coefficient de diffusion du gaz étant grand, les conditions sont favorables à l'application de la méthode.

Les photographies de la figure 10 représentent des grains de poudre d'anhydride molybdique déposés sur une plaque de verre agrandis 150 fois. Les grains ou agglomérats ont des formes extrêmement capricieuses et la notion de dimension de grain est difficile à préciser.

En tous cas la conception d'une poudre formée de petits grains sphériques ne correspond à aucune réalité physique. La figure 10 montre trois clichés de poudres ayant passé respectivement à travers

des tamis dont les vides entre les mailles étaient de 0,29 mm. (a), 0,12 mm (b) et 0,05 mm. (c).

Même dans le cliché (c) la majorité des particules ont des dimensions petites par rapport à celle de la maille. Le gain d'homogénéité d'un cliché à l'autre n'est pas très sensible; l'homogénéisation d'une poudre par tamisage est donc dans ce cas beaucoup trop grossière pour permettre de définir une dimension de grain.

CHAPITRE IV

ÉTUDE QUANTITATIVE.

DÉTERMINATION DE LA VITESSE DE RÉACTION

1° CONSTRUCTION EXPÉRIMENTALE DE LA COURBE $\lg n = f(t)$. — On a défini, dans la première partie, la vitesse de réaction par la variation relative du nombre de moles du corps A existant dans un grain. Il est évident que cette façon de raisonner s'étend à la masse entière de la poudre par simple multiplication du nombre N de moles existant dans un grain, par le nombre de grains. Dans ce qui suit, on ne considère plus N, mais le nombre n de moles existant dans l'ensemble de la poudre soumise à la réaction.

Soit p la masse de la poudre à un instant t . En affectant d'indices zéro les quantités relatives à l'état initial, la masse d'anhydride molybdique à l'instant zéro est :

$$p_0 = n_0(M_0 + 3 \times O) \quad (24)$$

et à l'instant t :

$$p = n(M_0 + 3 \times O) + (n_0 - n)(M_0 + 2 \times O) \quad (24)$$

les symboles chimiques entrant dans les équations pour la valeur des masses atomiques. On tire :

$$n = \frac{1}{O} \left(p - p_0 \frac{M_0 + 2 \times O}{M_0 + 3 \times O} \right)$$

ou :

$$\lg n = \lg(p - 0,89p_0) - \lg 16.$$

La méthode décrite au chapitre II de la deuxième partie permet de suivre de façon discontinue l'évolution du poids p de la poudre solide en fonction du temps. Les courbes expérimentales sont reproduites sur la figure 11 pour différentes températures, en portant en ordonnée les valeurs de $\lg n$ et le temps en minutes en abscisse.

Pour la clarté de la figure toutes les courbes ont été rapportées à une même masse initiale de solide.

Les résultats expérimentaux montrent que pour les températures relativement basses, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de H' , les portions de courbes tracées sont des droites, comme on le constate sur les courbes correspondant à des réductions conduites à 365°, 372°, 385° et 405° C. La courbe correspondant à 445° C s'écarte au contraire sensiblement de la droite pour des durées de réaction inférieures à 60 minutes.

Ceci est à rapprocher de la remarque que nous avons faite page 177. D'après les formules (16) ou (16') l'écart entre les valeurs de $\lg N$, quand il y a diffusion, à vitesse finie et quand la diffusion est extrêmement

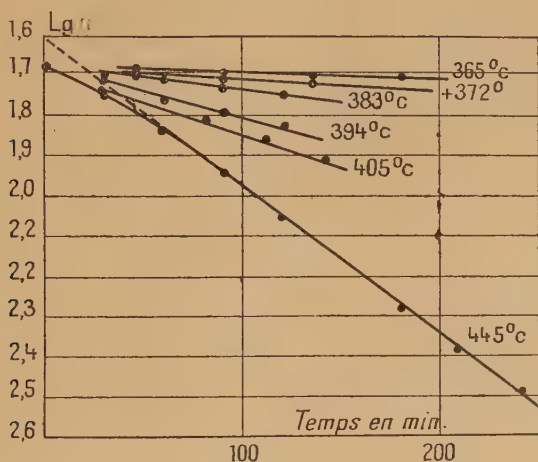


Fig. 11.

rapide est d'autant plus grand que H' est plus grand, pour une même valeur de t . Les deux courbes sont donc d'autant plus écartées. Or expérimentalement H est d'autant plus grand que la température est plus élevée. Le fait qu'à la température la plus haute la courbe n'est pas droite à son début est bien conforme aux prévisions de la théorie.

Malheureusement on ne peut pas considérer les courbes de la figure 11 comme constituant une vérification rigoureuse des conclusions de la théorie dans les parties de courbes correspondant à de petites valeurs du temps t . En effet les conditions expérimentales ne correspondent pas exactement aux hypothèses sur lesquelles on a basé le calcul. On a vu (II^e partie, chap. II, § 2) qu'on faisait circuler l'hydrogène dans l'appareil pendant 10 minutes, le réactif solide étant maintenu à la température ambiante, afin d'éliminer l'air. Ce n'est qu'après cette opération préliminaire qu'on porte le réactif à la température à laquelle doit s'effectuer la réaction. Il en résulte que,

contrairement à ce que l'on a admis dans la partie théorique, l'origine du temps pour le phénomène de diffusion n'est pas la même que pour le phénomène chimique. Au moment où la réaction commence la diffusion du gaz dans les grains a déjà commencé depuis quelque temps, ce qui revient à considérer que l'origine du temps de la courbe expérimentale est déplacée vers la droite par rapport à l'origine du temps de la courbe théorique. Cette circonstance est susceptible d'expliquer que ce n'est que pour de grandes valeurs de H que l'on observe une partie non rectiligne dans la courbe expérimentale. Pour les petites valeurs de H , on se trouve tout de suite, du fait du déplacement vers la droite de l'origine, dans la partie rectiligne de la courbe.

Quoi qu'il en soit, l'intérêt de ces expériences est de montrer que, conformément aux conclusions de la théorie, *la courbe expérimentale de $\lg n$ en fonction du temps comporte pour des valeurs de t , qui n'ont même pas besoin d'être très grandes, une partie rectiligne dont la pente donne la mesure de la vitesse spécifique de la réaction Hu_0 , pour la pression gazeuse considérée.* Comme nous avons jusqu'à présent fait nos expériences toujours avec la même pression, la quantité u_0 est une grandeur invariable et nous poserons dans la suite $Hu_0 = H'$. C'est cette quantité H' que nous appellerons dorénavant « vitesse spécifique de la réaction ».

Dans la partie rectiligne de la courbe la quantité $\frac{-3at}{\exp. R(1 + aR/2K)}$ de l'équation (16') a une valeur pratiquement nulle ; s'il n'en était pas ainsi la courbe ne serait pas rectiligne. L'équation (16') se ramène alors à :

$$n = n_0 e^{-H't} \left[1 + \frac{Hu_0}{3a} R \left(1 + \frac{aR}{2R} \right) \right]$$

compte tenu des changements de notations indiqués au paragraphe 1^{er}, chapitre IV.

La quantité $\frac{aR}{2K}$ est toujours petite devant l'unité, dans la seconde approximation où l'on a posé $\frac{aR}{2K} \ll 1$, ce symbolisme signifie simplement que R n'est pas assez petit pour que l'on néglige les puissances égales à 2, alors que dans la première approximation où l'on a posé $\frac{aR}{2K} \ll 1$ on pouvait négliger les puissances de R égales à 2. Mais dans l'un et l'autre cas $\frac{aR}{2K}$ est petit devant l'unité, de sorte que l'équation précédente peut encore se simplifier et s'écrire :

$$n = n_0 e^{-H't} \left(1 + \frac{Hu_0}{3a} R \right)$$

or, dans cette théorie on suppose toujours R et H petits, l'expression entre parenthèses a une valeur très voisine de l'unité. On est alors ramené à l'équation :

$$n = n_0 e^{-H't}.$$

En tenant compte des équations (24) on en déduit :

$$H' = -\frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\lg e} \lg \left[1 - \frac{M_0 + 3 \times 0}{O} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0} \right]. \quad (25)$$

L'intérêt de cette expression est de nous fournir le moyen de calculer, avec les données obtenues par une seule expérience, la vitesse spécifique H .

Voici, en utilisant les résultats des expériences qui ont permis de tracer les courbes de la figure 11, les valeurs de H' calculées au moyen de la formule (25) :

$$t = 365^{\circ} \text{ C.}$$

Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
45	5,96	0,834
90	5,12	0,708
135	5,12	0,708
180	5,12	0,708

$$t = 372^{\circ} \text{ C.}$$

Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
45	9,37	0,972
90	11,50	1,061
135	9,27	0,967
209	11,18	1,049

$$t = 383^{\circ} \text{ C.}$$

Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
30	19,2	1,284
60	17,9	1,253
90	19,15	1,282
120	21,4	1,330

$$t = 394^{\circ} \text{C.}$$

Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
30	52,5	1,718
60	52,4	1,720
90	49,1	1,691
120	47,0	1,672

$$t = 405^{\circ} \text{C.}$$

Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
81	63,8	1,805
111	61,6	1,789
141	63,4	1,810

La constance, satisfaisante pour des mesures de ce genre, des valeurs de H' montre que la fidélité de la méthode est assez grande pour que l'on puisse se contenter d'un très petit nombre d'expériences sans qu'il soit nécessaire de construire chaque fois toute la courbe de $\ln n$ en fonction du temps.

Il est également possible de faire sur une seule charge de poudre des mesures de vitesse de réaction à des températures variables qui permettent de calculer l'énergie d'activation. Le calcul de H' pour chaque température se conduira alors de la façon suivante :

Soit p_0 la masse de poudre au début de la première expérience alors qu'elle n'est constituée que d'oxyde MoO_3 . Soit p la masse de la poudre au début de la $i^{\text{ème}}$ expérience et p' la masse de poudre à un instant quelconque t de cette $i^{\text{ème}}$ opération. On a comme en (24) :

$$\begin{aligned} p_0 &= n_0(M_0 + 3 \cdot O) \\ p &= n(M_0 + 3 \cdot O) + (n_0 - n)(M_0 + 2 \cdot O) \end{aligned} \quad (24')$$

où n est ici le nombre de moles de MoO_3 qui subsistent au début de la $i^{\text{ème}}$ opération.

La seconde de ces équations est valable indépendamment du nombre des opérations antérieures à la $i^{\text{ème}}$ et des températures auxquelles elles ont été conduites, pourvu que l'on soit toujours resté en dessous de la température pour laquelle la réduction de MoO_3 commence à devenir sensible.

Si maintenant n' est le nombre de moles de MoO_3 qui existent à l'instant t de la $i^{\text{ème}}$ opération, on aura de même :

$$p' = n'(M_0 + 3.O) + (n_0 - n')(M_0 + 2.O)$$

ou :

$$n' = \frac{1}{O} \left(p' - p_0 \frac{M_0 + 2.O}{M_0 + 3.O} \right).$$

Par ailleurs la vitesse spécifique de la réaction à la température où s'effectue la $i^{\text{ème}}$ opération étant H'_i , on a :

$$n' = n \cdot e^{-H'_i t}$$

d'où :

$$e^{-H'_i t} = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{O} \left(p' - p \frac{M_0 + 2.O}{M_0 + 3.O} \right) \quad (26)$$

on tire n de (24'), et en portant sa valeur dans (25), il vient :

$$H'_i = - \frac{1}{t} \frac{1}{\lg_{10} e} \lg_{10} \frac{p'(M_0 + 3.O) - p_0(M_0 + 2.O)}{p(M_0 + 3.O) - p_0(M_0 + 2.O)} \quad (26)$$

connaissant par pesée la masse initiale p_0 et les masses p et p' au début et au cours de la $i^{\text{ème}}$ opération conduite pendant le temps t on peut déterminer avec un même échantillon de poudre les valeurs de H'_i pour des températures différentes.

2° DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS α ET K . — On a suggéré plus haut (I^{re} partie, chap. III, § 3) que l'on pourrait déterminer expérimentalement les valeurs du coefficient d'absorption α et du coefficient de diffusion K .

Notre technique actuelle n'a pas permis de le tenter. Pour cela il faut, en effet, pouvoir étudier expérimentalement la variation du rapport $\frac{AB}{CB}$ de la figure 2 ; or, sur la figure 11 nous ne possédons que les parties rectilignes des courbes $\lg n = f(t)$, pour lesquelles le rapport AB/CB est constamment nul.

Pour déterminer K et α il faudrait pouvoir expérimenter avec une méthode permettant de faire des mesures pour des durées de réaction beaucoup plus petites de façon à atteindre la partie non rectiligne de la courbe $\lg n$. De même il serait nécessaire de pouvoir faire coïncider dans le temps le début de la réaction avec le début de la diffusion du gaz dans les grains.

Un autre point essentiel est la détermination de la valeur moyenne de R . On a vu que le tamisage est un procédé absolument insuffisant pour assurer l'homogénéité des grains. Non seulement ceux-ci ont des formes extrêmement variées mais encore la plupart des particules qui traversent le tamis sont petites par rapport aux dimensions du

vide des mailles. Il serait donc nécessaire pour déterminer a et K , comme on l'a suggéré, de préparer *par voie sèche* des poudres plus homogènes, telles que la grandeur R puisse être définie sans ambiguïté afin de savoir dans chaque cas si la relation (23) est ou n'est pas satisfaite.

CHAPITRE V

VARIATION DE LA VITESSE DE RÉACTION AVEC LA TEMPÉRATURE. DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION D'UNE RÉACTION GAZ-SOLIDE

Lorsqu'on sait déterminer les vitesses de réaction à différentes températures, on peut en déduire facilement une grandeur fondamentale de la cinétique des réactions, l'énergie d'activation, tout au moins dans le cas où l'équation classique d'Arrhénius :

$$\frac{d(\ln H)}{dt} = \frac{E_{(\text{expérimentale})}}{RT^2} \quad (27)$$

est vérifiée.

Il existe un nombre immense de cas où l'équation (27) n'est pas vérifiée et il y a de nombreuses causes qui peuvent intervenir pour provoquer ces irrégularités. Certaines de ces causes, phénomènes catalytiques, apparition de réactions secondaires, etc., ne tiennent pas à la nature de la réaction considérée. Ces entraves expérimentales, très gênantes pratiquement, parce que souvent impossibles à éliminer, n'apportent d'arguments ni pour ni contre la validité de l'équation d'Arrhénius.

On sait toutefois depuis longtemps à la suite des travaux de Polanyi [13] et d'Hinshelwood [14] en particulier, que l'équation d'Arrhénius n'est jamais rigoureusement vérifiée et qu'elle ne doit être considérée que comme une approximation qui peut être acceptable dans un certain domaine de température.

Nous voudrions ici attirer l'attention sur les conséquences qui découlent, à ce propos, de la théorie des vitesses absolues de réaction développée surtout par Eyring et ses collaborateurs [15] à la suite des idées émises tout d'abord par Marcelin [16] puis par Rodebush [17], Rice et Gershinowitz [18].

¹⁰ SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE. TRAITEMENT STATISTIQUE DES VITESSES DE RÉACTION. — Si on considère un système de particules susceptibles d'entrer en réaction chimique, les états du système pour lesquels il y a formation d'espèces chimiques définies correspondent

à des points de la surface d'énergie potentielle (hypersurface) du système, situés dans les vallées de cette surface. Lorsqu'il y a réaction, c'est-à-dire passage d'espèces définies à d'autres espèces définies, le point représentatif du système sur la surface de potentiel passe d'une vallée à une autre en traversant un col de la surface de potentiel. Le point situé au sommet du col correspond à l'état activé du système pour la réaction considérée. Le système est dit alors former un « complexe activé ». La différence de niveau énergétique entre le bas de la vallée correspondant à l'état initial et le sommet du col est l'énergie d'activation de la réaction considérée, c'est la hauteur de la barrière de potentiel que doit surmonter le système pour passer de l'état initial à l'état final.

La vitesse de réaction sera définie par le nombre de complexes activés surmontant la barrière de potentiel par unité de volume et par unité de temps. La vitesse spécifique H est cette même quantité rapportée à des concentrations unités de l'état initial.

En désignant par F_+ la fonction de partition totale du complexe activé et par F_A, F_B, \dots les fonctions de partition des constituants de l'état initial, la théorie absolue des vitesses de réaction montre que la vitesse spécifique H est donnée par :

$$H = k \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_+}{F_A F_B \dots} e^{-E_0/RT}, \quad (28)$$

k est le facteur de transmission, c'est-à-dire la probabilité pour que le complexe activé se décompose en tombant du côté de la barrière de potentiel correspondant à l'état final, k et h sont les constantes de Boltzmann et de Planck, R est la constante des gaz parfaits et E_0 l'énergie d'activation rapportée au niveau quantique, le plus bas de l'état initial, c'est-à-dire l'énergie d'activation au zéro absolu.

Nous allons voir que suivant les types de réactions que l'on considère, les fonctions de partition prennent des formes différentes, il en résulte un comportement différent de l'énergie d'activation en fonction de la température.

1) *Dissociation d'une molécule diatomique.* — Considérons la réaction $AB \rightarrow A + B$ où A et B sont deux atomes. La surface d'énergie potentielle est alors la courbe classique de Morse, dont le maximum est rejeté à l'infini. La position du complexe activé n'est pas déterminée. Il est toutefois important de remarquer que la courbe donne l'énergie potentielle d'un système de deux atomes en fonction de la distance interatomique seulement dans le cas où les deux atomes ont des mouvements directement opposés. Cette situation ne se rencontrera pas en général, car les atomes peuvent avoir un moment angulaire l'un par rapport à l'autre, la force centrifuge tendant à

les écarter. Le nombre quantique de rotation étant désigné par J , l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est égale à :

$$J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2},$$

r étant la distance interatomique et μ la masse réduite. Pour la distance interatomique maximum r , l'énergie de vibration rapportée au niveau d'énergie des atomes séparés, pris comme niveau de référence, est donnée par la formule de Morse :

$$\varepsilon_v = D' [e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}]$$

où D' est égale à l'énergie de dissociation plus l'énergie au niveau le plus bas (fig. 12) et $a = \sqrt{2\pi c\omega_0 \left(\frac{\mu}{D}\right)^{1/2}}$, ω_0 étant la fréquence fonda-

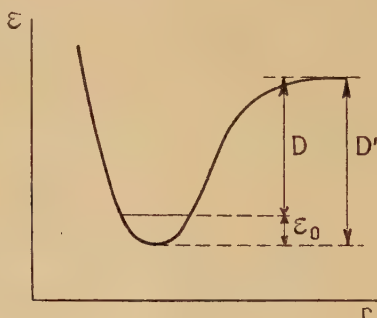


Fig. 12.

mentale de vibration de la molécule (en cm^{-1}). A l'état activé, qui est un état d'énergie maximum, la dérivée de l'énergie totale par rapport à r est nulle. Les valeurs de r pour l'état activé seront les racines r_J , pour les valeurs entières de J de l'équation :

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = -J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2\mu r^3} + 2aD' [e^{-a(r-r_0)} - e^{-2a(r-r_0)}] = 0.$$

Nous avons tracé sur la figure 13 la courbe donnant r_J en fonction de J dans le cas de la molécule d'hydrogène [19]. Elle n'a de signification précise que pour les valeurs entières de J . L'énergie de rotation pour l'état activé sera :

$$\varepsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2\mu r_J^2}.$$

La probabilité d'existence d'un état de rotation ε_J est proportionnelle à la quantité $(2J+1)e^{-\varepsilon_J/kT}$ le niveau de référence étant quelconque.

Si on choisit comme précédemment pour niveau de référence l'état des atomes séparés, la probabilité de l'état activé devient

$(2J + 1)e^{-\varepsilon_J^x/kT}$ avec :

$$\varepsilon_J^x = \varepsilon_J + \varepsilon_v.$$

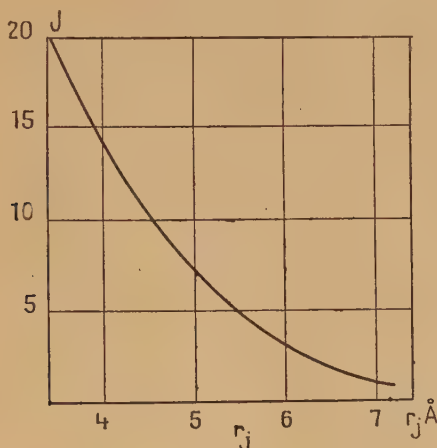


Fig. 13.

La fonction de partition de rotation pour l'état activé étendue à tous les nombres quantiques J sera égale à :

$$\sum_{J=0}^{J=\infty} (2J + 1)e^{-\varepsilon_J^x/kT}.$$

Les courbes de la figure 14 représentent pour les températures échelonnées de 200 en 200 degrés les variations de la fonction $(2J + 1)e^{-\varepsilon_J^x/kT}$ en fonction de J pour la molécule d'hydrogène. (Comme celles de la figure 13 ces courbes doivent en réalité être tracées en traits discontinus, n'ayant de sens que pour les valeurs entières de J).

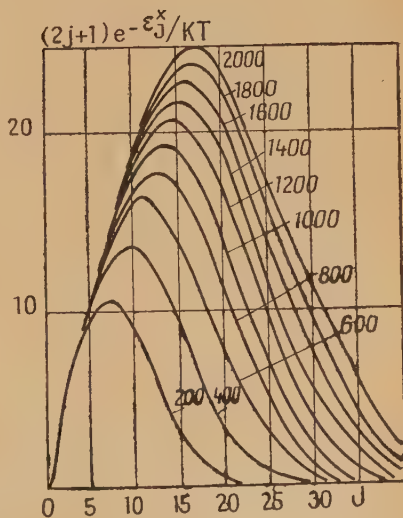


Fig. 14.

Les valeurs des constantes prises pour tracer ces courbes résultent des données de la spectroscopie.

$$\begin{aligned}\omega_0 &= 4\,275\text{ cm}^{-1} & \varepsilon_0 &= \frac{1}{2} h c \omega_0 = 43,213 \cdot 10^{-14} \text{ ergs/molécule} \\ D' &= D + \varepsilon_0 = 10^{-14} (706,3 + 43,21) = 749,51 \cdot 10^{-14} \text{ ergs/molécule} \\ a &= 1,94 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} & r_0 &= 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} & \mu &= 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ g.}\end{aligned}$$

Le tableau ci-contre donne les valeurs de :

$$\varepsilon_J, \varepsilon_v, \varepsilon_J^{\times}/k \text{ et } F_T = (2J + 1)e^{-\varepsilon_J^{\times}/kT}.$$

Pour des valeurs de T suffisamment grandes, on peut confondre la sommation \sum avec l'intégrale \int . La fonction de partition de rotation est alors égale pour chaque température à l'aire comprise entre la courbe correspondante et l'axe des abscisses, cette aire tend vers une valeur limite $\frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$ où \bar{I} est le moment d'inertie moyen du complexe activé.

Nous avons calculé par des procédés graphiques les aires comprises en dessous des courbes de la figure 14. La variation de ces aires en fonction de T est représentée figure 15.

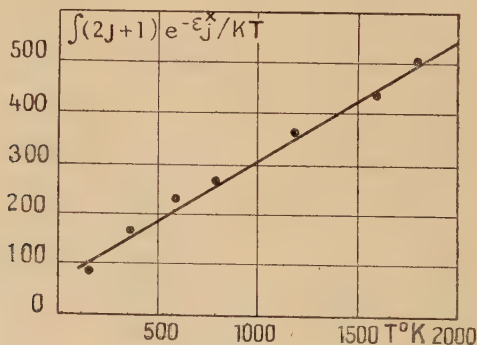


Fig. 15.

On voit que les aires sont très sensiblement proportionnelles à la température ; \bar{I} peut donc, dans le cas de la dissociation de la molécule d'hydrogène, être considéré comme constant. Ce résultat du calcul numérique est très surprenant à première vue, toutefois il n'est pas contraire à la conception qualitative que l'on peut se faire de la dissociation d'une molécule diatomique.

J	$\varepsilon_j \cdot 10^{14}$	$\varepsilon_v \cdot 10^{14}$	ε_j^{\times}/h	F_{200}	F_{400}	F_{600}	F_{800}	F_{1000}	F_{1200}	F_{1400}	F_{1600}	F_{1800}
2	0,0863	—	0,0228	—	4,61	+	4,89	4,94	5	5	5	5
4	0,3715	—	0,0987	—	19,9	+	8,14	8,55	8,7	8,77	8,9	8,9
6	0,9369	—	0,263	—	49,2	—	10,1	11,5	12,00	12,2	12,6	12,6
7	1,3406	—	0,353	—	72,1	—	10,45	12,50	13,3	13,7	14,2	14,4
8	1,8453	—	0,496	—	98,5	—	10,4	13,35	14,5	15,0	16,0	16,0
9	2,4770	—	0,690	—	130,5	—	9,90	13,65	15,2	16,2	17,3	17,5
10	3,2309	—	0,920	—	168,5	—	9,07	14,0	16,35	17,0	19,0	19,2
11	4,1070	—	1,190	—	213	—	7,95	13,30	16,20	17,5	20,2	20,4
12	5,1297	—	1,495	—	258	—	6,86	13,1	16,20	18,10	21,3	21,7
13	6,3627	—	1,930	—	323	—	5,43	12,1	15,7	18,1	22,1	22,5
14	7,7854	—	2,45	—	389	—	4,12	11,0	15,1	17,7	22,8	23,5
15	9,3541	—	2,96	—	466	—	3,01	9,70	14,8	17,3	23,2	23,9
17	13,3754	—	4,51	—	640	—	1,425	7,03	12,0	15,7	23,6	24,4
19	18,7021	—	6,78	—	868	—	0,507	4,45	9,1	13,2	22,7	24,1
30	94,3	—	53,4	—	2 928	—	0	0,036	0,426	1,5	9,75	11,9

En effet, lorsque la température s'élève, la probabilité d'existence de molécules à grand moment d'inertie correspondant à des nombres quantiques grands, augmente; par ailleurs la courbe de la figure 13 montre que la distance interatomique pour laquelle la molécule est à l'état activé, c'est-à-dire sur le point de se dissocier, diminue rapidement avec l'accroissement du nombre quantique. De sorte que s'il n'y avait pas de dissociation le moment d'inertie moyen \bar{I} croîtrait avec la température, mais, du fait de la dissociation, les molécules ayant un I grand disparaissent. Il n'est donc pas qualitativement contraire au bon sens de considérer \bar{I} comme constant ainsi que l'indique le calcul numérique des fonctions de partitions pour des températures croissantes.

À part l'énergie de translation, la fonction de partition du complexe activé lors de la dissociation d'une molécule diatomique ne contient que le terme d'énergie de rotation puisque le seul degré de liberté de vibration possédé par une molécule diatomique est remplacé par une translation le long de l'axe de la décomposition. En utilisant l'équation (28), on trouve pour la vitesse spécifique de dissociation d'une molécule diatomique AB :

$$H = k \cdot \frac{g_{AB}^+}{g_{AB}} \cdot \frac{\left[\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^3} \right]^{3/2}}{\left[\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^3} \right]^{3/2}} \cdot \frac{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\varepsilon_J k/T}}{\frac{8\pi^2 I_{AB} k T}{h^2}} \cdot (1 - e^{-h\nu/kT}) \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-D/RT}.$$

D étant l'énergie de dissociation, ν la fréquence fondamentale de vibration de la molécule AB exprimée en sec^{-1} . Les g sont les dégénérescences électroniques et nucléaires et les σ les nombres de symétrie, c'est-à-dire dans chaque cas le nombre d'orientations non distinguables du système. On vient de voir que dans le cas de l'hydrogène, il est légitime de remplacer la quantité sous le signe \sum par l'expression $\frac{8\pi^2 \bar{I} k T}{h^2}$ où \bar{I} est constant.

L'équation précédente peut s'écrire :

$$H = \text{const} \times (1 - e^{-h\nu/kT}) \cdot T \cdot e^{-D/RT}.$$

En portant cette valeur de H dans (27), il vient :

$$E_{(\text{expé})} = D + N \left(kT - \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right). \quad (27')$$

Pour étudier les variations de $E_{(\text{expé})}$ en fonction de T , posons $\frac{h\nu}{kT} = x$.
L'équation (27') devient :

$$E_{(\text{expé})} = D + Nh\nu \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{e^x - 1} \right)$$

$$\frac{1}{Nh\nu} \cdot \frac{dE}{dx} = -\frac{1}{x^2} \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{1}{x^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{x^2}{2!} + \dots} - 1 \right)$$

$\frac{dE}{dx}$ est donc toujours négatif. Mais :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} = \frac{dE}{dx} \left(-\frac{h\nu}{kT^2} \right)$$

$\frac{dE}{dT}$ est toujours positif et E toujours croissant.

Pour $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, on peut écrire (27') sous la forme :

$$E_{(\text{expé})} = D + RT \left(1 - \frac{x}{e^x - 1} \right)$$

$$E_{(\text{expé})} = D + RT \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \dots} \right)$$

quand $T \rightarrow 0$ la parenthèse tend vers 1. Aux très basses températures on a donc :

$$E_{(T \ll)} = D + RT$$

quand $T \rightarrow \infty$ la parenthèse tend vers une forme indéterminée. On lève l'indétermination en écrivant :

$$E_{(\text{expé})} = D + RT \left(1 - \frac{x}{e^x - 1} \right) = Nh\nu \frac{\frac{1}{2!} + \frac{x}{3!} + \dots}{1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \dots}$$

qui tend vers $\frac{Nh\nu}{2}$ quand $x \rightarrow 0$. On a donc aux très hautes températures :

$$E_{(T \gg)} = D + \frac{Nh\nu}{2}$$

Par conséquent dans le cas de la dissociation d'une molécule diatomique d'hydrogène, l'énergie d'activation croît constamment avec la température.

Pour l'hydrogène $\nu = 12,828 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, d'où $\frac{Nh\nu}{2} = 6,14 \text{ Kcal}$. On voit que cet accroissement de l'énergie d'activation est petit devant

l'énergie de dissociation qui est d'environ 100 Kcal. Ces variations sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

2° *Réaction d'une molécule diatomique et d'un atome.* — Dans le cas d'une réaction d'une molécule diatomique sur un atome du type :



les fonctions de partition sont les suivantes :

$$F_+ = g_+ \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_+ k T}{h^2} \prod_{+}^3 (1 - e^{-h\nu_+/kT})^{-1}$$

$$F_i = g_i \cdot \frac{(2\pi m_1 k T)^{3/2}}{h^3} \cdot g_2 \frac{(2\pi m_2 k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_2 k T}{\sigma_{AB} h^2} \cdot (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1}$$

l'indice 1 étant affecté aux quantités relatives à l'atome et l'indice 2 à la molécule. La vitesse de réaction a alors une expression de la forme :

$$H = \text{const} \times T^{-1/2} \cdot (1 - e^{-h\nu_2/kT}) \prod_{+}^3 (1 - e^{-h\nu_+/kT})^{-1} \cdot e^{-E_0/RT}$$

en portant cette valeur de H dans (27), il vient :

$$E_{(\text{expé})} = E_0 + N \left[\sum_{+}^3 \frac{h\nu_+}{e^{h\nu_+/kT} - 1} - \frac{h\nu_2}{e^{h\nu_2/kT} - 1} - \frac{1}{2} kT \right] \quad (27'')$$

en conduisant le calcul comme précédemment on montre facilement que le terme entre crochets, négatif pour les petites valeurs de T, devient positif pour les grandes et que $E_{(\text{expé})}$ passe au moins par un minimum. On a sensiblement :

aux très basses températures :

$$E_{(T \ll)} = E_0 - \frac{RT}{2};$$

aux très hautes températures :

$$E_{(T \gg)} = E_0 + \frac{3RT}{2}.$$

Nous avons traité le cas concret de la réaction $H_2 + Cl$. Les fréquences de vibrations du complexe $H - H - Cl$ ont été calculées par Wheeler, Topley et Eyring [20] et la réaction a été étudiée expérimentalement par Rodebush et Klingelhoeffer [21].

Deux des modes de vibration de l'état activé sont dégénérés, soit ν_{φ} la fréquence de ces vibrations ; en négligeant la fréquence imaginaire correspondant à l'effet tunnel il reste encore une fréquence ν_+

pour l'état activé. En désignant par ν_2 la fréquence fondamentale de la molécule d'hydrogène, on écrira (27'') :

$$E_{(\text{expé})} = E_0 + N \left[\frac{2h\nu_{\varphi}}{e^{\frac{h\nu_{\varphi}}{kT}} - 1} + \frac{h\nu_+}{e^{\frac{h\nu_+}{kT}} - 1} - \frac{h\nu_2}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} - \frac{1}{2} kT \right].$$

Les valeurs données par Wheeler, Topley et Eyring pour les fréquences du complexe $\text{H} - \text{H} - \text{Cl}$ sont :

$$\begin{aligned} \nu_{\varphi} &= 1,653 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} & \nu_+ &= 7,488 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \\ \nu_2 &= 12,828 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

en utilisant la valeur expérimentale trouvée pour cette réaction entre 0° et 25° C nous avons tracé la courbe théorique de $E_{(\text{expé})}$ entre 0° K et $2\,000^\circ \text{ K}$.

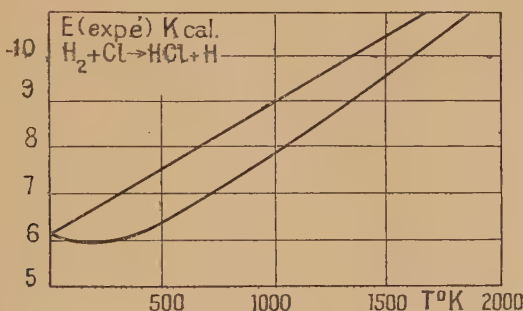
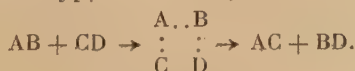


Fig. 16.

On voit que cette courbe possède un minimum à 200° K environ, elle tend pour les hautes températures vers la droite $E = E_0 + \frac{3}{2} RT$ qui est représentée sur la figure.

La vérification expérimentale de ces conclusions théoriques est évidemment très difficile. Les expériences de Rodebush et Klingelhoeffer ont été faites entre 0° et 25° C , d'après la courbe théorique la variation de l'énergie d'activation dans cet intervalle de température doit être de $0,1 \text{ Kcal}$. La précision que les auteurs admettent pour leurs mesures est de 1 Kcal ., c'est-à-dire que l'erreur expérimentale peut être dix fois supérieure à la variation d'énergie qu'indique la théorie.

3) *Réaction de deux molécules diatomiques.* — Considérons maintenant une réaction du type :



Le complexe activé doit être traité comme une molécule non linéaire avec cinq modes de vibrations. En utilisant les indices 1, 2 et $+$ pour AB, CD et le complexe, les fonctions de partition sont :

$$F_{++} = g_{++} \frac{(2\pi m_{+} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 A_{+} \cdot B_{+} \cdot C_{+})^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma_{+} h^3} \cdot \prod_{+}^5 (1 - e^{-h\nu_{+}/kT})^{-1}$$

$A_{+} B_{+} C_{+}$ étant les trois moments d'inertie du complexe. Par ailleurs :

$$F_i = g_i \cdot \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \\ \times g_2 \frac{(2\pi m_2 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 I_2 kT}{\sigma_2 h^2} (1 - e^{-h\nu_2/kT})^{-1}$$

la vitesse de réaction prend la forme :

$$H = \text{const} \times T^{-1} \prod_{+}^5 (1 - e^{-h\nu_{+}/kT})^{-1} \prod_i^2 (1 - e^{-h\nu_i/kT}) \cdot e^{-E_0/RT}$$

l'équation (27) s'écrira dans ce cas :

$$E_{(\text{expé})} = E_0 + N \left[\sum_{+}^5 \frac{h\nu_{+}}{e^{h\nu_{+}/kT} - 1} - \sum_i^2 \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} - kT \right] \quad (27'')$$

comme dans le cas précédent le terme entre crochets négatif pour les petites valeurs de T devient positif pour les grandes et $E_{(\text{expé})}$ passe au moins par un minimum. On a sensiblement :

aux très basses températures :

$$\underset{(T \ll)}{E} = E_0 - RT;$$

aux très hautes températures :

$$\underset{(T \gg)}{E} = E_0 + 2RT,$$

la variation d'énergie d'activation qui est de $-1,987 \cdot 10^{-3}$ Kcal. par degré au voisinage du zéro absolu est de $+3,974 \cdot 10^{-3}$ Kcal. par degré aux hautes températures.

Nous avons traité quantitativement le cas de la réaction :



Les valeurs des fréquences de vibration du complexe ont également été déterminées par Wheeler, Topley et Eyring (*loc. cit.*). Les valeurs des ν sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} \nu_1 = 2,982 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} & \nu_2 = 0,258 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} & \nu_3 = 3,84 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \\ \nu_4 = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} & \nu_5 = 5,19 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} & \end{array}$$

les fréquences de vibration de l'état initial sont :

$$\nu_{H_2} = 12,828 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

$$\nu_{I_2} = 0,6429 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}.$$

Cette réaction a été étudiée expérimentalement par Bodenstein [22] entre 556° et 781° K. L'énergie d'activation étant de 40 Kcal. par molécule-gramme.

En utilisant la formule (27''') nous avons tracé la courbe de $E_{(\text{expé})}$ en fonction de la température entre 0° et 1600° K.

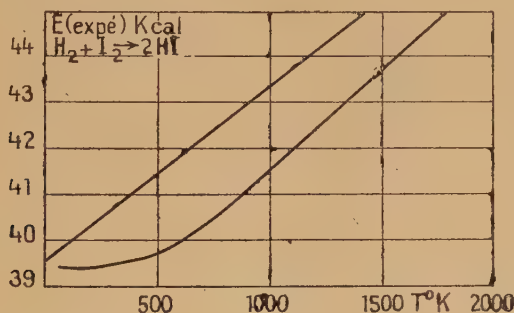


Fig. 17.

On voit que $E_{(\text{expé})}$ décroît d'abord rapidement au voisinage immédiat du zéro, puis qu'il y a un minimum très plat de la courbe suivi d'une remontée à partir de 400° K environ, la courbe tend bien vers la droite $E = E_0 + 2RT$ pour les hautes températures.

Quoi qu'il en soit à moins de considérer un très grand intervalle de température, ce qui ne va pas sans difficultés, les variations théoriques de $E_{(\text{expé})}$ restent relativement petites et inférieures aux erreurs expérimentales. Dans le domaine étudié par Bodenstein la variation théorique de $E_{(\text{expé})}$ est de 0,7 Kcal., or en analysant les résultats de Bodenstein on se rend compte que la précision ne peut pas excéder 1,4 Kcal. environ.

On ne pourra donc déceler les variations théoriques de $E_{(\text{expé})}$ avec la température qu'en améliorant sensiblement la méthode de mesure et ceci d'autant plus que la réaction de l'iode sur l'hydrogène est une des réactions sur lesquelles les résultats cinétiques expérimentaux sont les mieux assurés.

La conclusion qu'il faut tirer de ces calculs est que si on adopte les points de vue de la théorie absolue des vitesses de réaction, les énergies d'activation que l'on mesure expérimentalement ne sont pas constantes, comme cela est évident, mais que les variations des énergies d'activation en fonction de la température sont petites et

souvent inférieures aux erreurs expérimentales tout au moins dans le cas des réactions ne faisant intervenir qu'un petit nombre d'atomes ou de molécules.

Dans le cas des réactions plus compliquées le nombre des modes de vibration possibles des complexes activés croît très rapidement et le calcul des ν devient extrêmement laborieux.

4° *Variation de la vitesse de réaction aux hautes températures.*

— Avant de quitter ce domaine nous voudrions signaler une analogie intéressante entre la loi de variation de la vitesse de réaction en fonction de la température aux hautes températures et la loi de l'émission thermoionique.

Dans le cas de la réaction d'un atome sur une molécule diatomique nous avons vu que l'on a à haute température :

$$E_{(\text{expé})} = E_0 + \frac{3}{2} RT$$

d'où :

$$\frac{d(\ln H)}{dT} = \frac{E_0}{RT^2} + \frac{3}{2T}$$

ou enfin :

$$H = B \cdot T^{3/2} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (30)$$

Dans le cas de la réaction de deux molécules diatomiques, on a dans les mêmes conditions :

$$E_{(\text{expé})} = E_0 + 2RT$$

d'où :

$$H = B' T^2 \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (31)$$

On voit que les équations (30) et (31) ressemblent singulièrement aux expressions proposées successivement par Richardson pour rendre compte de l'émission thermoionique des métaux à haute température.

Sans que l'analogie entre les deux phénomènes soit absolue, il n'est cependant pas surprenant de trouver des expressions analogues ; dans l'un et l'autre cas, il s'agit toujours du passage d'un système par-dessus une barrière de potentiel. La hauteur de cette barrière est dite énergie d'activation dans le cas des réactions chimiques, travail de sortie dans le cas des phénomènes thermoioniques. S. C. Roy [23] a d'ailleurs retrouvé la loi de Richardson pour l'émission électronique des corps chauds par des méthodes statistiques voisines de celles sur lesquelles est basée la théorie des vitesses absolues de réaction.

5° *Vitesses de réaction dans la notation thermodynamique.* — Le nombre de molécules d'une espèce donnée existant dans un volume donné est proportionnel à la fonction complète de partition de cette

espèce dans le volume considéré. La constante d'équilibre K peut donc s'écrire :

$$K = \frac{F_f/V}{F_i/V}$$

ou en introduisant les fonctions de partition F par unité de volume :

$$K = \frac{F_f}{F_i}$$

Il en résulte que l'équation (28) peut s'écrire, en supposant qu'il y a constamment équilibre entre l'état initial et l'état activé :

$$H = k \frac{kT}{h} \cdot K^{\ddagger}$$

le complexe activé étant traité comme une molécule normale.

Par ailleurs la variation d'énergie libre A ⁽¹⁾ lors du processus d'activation est donnée par l'équation thermodynamique classique :

$$\Delta A^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

de sorte que l'équation précédente s'écrit :

$$H = k \frac{kT}{h} e^{-\Delta A^{\ddagger}/RT} \quad (32)$$

or l'énergie libre s'exprime en fonction de la fonction de partition F par :

$$A = -RT \times \ln F.$$

Lors du passage d'état initial à l'état activé la variation d'énergie libre est :

$$\Delta A_{+}^{\ddagger} = -RT(\ln F_{+}^{\ddagger} - \ln F_i).$$

Si on prend comme niveau de référence le niveau le plus bas de l'état initial, on a :

$$F_{+}^{\ddagger} = F_{+}^{\ddagger'} \cdot e^{-E_0/RT}$$

E_0 étant l'énergie d'activation au zéro absolu, d'où :

$$\Delta A_{+}^{\ddagger} = -RT(\ln F_{+}^{\ddagger'} - \ln F_i - E_0/RT).$$

En portant cette valeur dans (32), on trouve :

$$\ln H = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta A_{+}^{\ddagger}}{RT} = \ln \frac{kT}{h} + \ln F_{+}^{\ddagger'} - \ln F_i - E_0/RT$$

qui est bien la même que l'expression (28) obtenue par un raisonnement statistique.

(1) Ayant adopté au début de ce calcul les notations utilisées par Eyring nous sommes obligés de nous écarter de l'habitude française de désigner par F l'énergie libre, cette lettre désignant déjà les fonctions de partition.

2° DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION D'UNE RÉACTION GAZ-SOLIDE. — Dans le cas de la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène moléculaire le domaine de température dans lequel on peut mesurer avec précision la vitesse de réaction est restreint, il s'étend pratiquement entre 360° C et 445° C. D'après ce qui précède on peut donc admettre que l'énergie d'activation expérimentale doit être constante dans ce domaine.

Par la méthode décrite pages 200 et 201 nous avons fait une série de mesures de H' , les résultats obtenus sont les suivants :

$t^{\circ}\text{C}$	Durée de la réaction en minutes	$H' \cdot 10^6$	$\lg H' \cdot 10^6$
360	120	5,72	0,762
365	60	8,34	0,92
375	60	11,5	1,062
385	60	18,5	1,269
395	96	27,5	1,44
405	70	54,8	1,739
415	31	125	2,098
425	37	158	2,198
435	30	258	2,412
445	30	355	2,550
455	30	812	2,910

D'après l'équation (27) :

$$\ln(H' \cdot 10^6) = \ln(\text{const}) - \frac{E_{(\text{expé})}}{RT}$$

en construisant la courbe de $\lg(H' \cdot 10^6)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on doit avoir une droite dont la pente est égale à $-0,43E_{\text{expé}}/R$. C'est cette courbe qui est reproduite sur la figure 18.

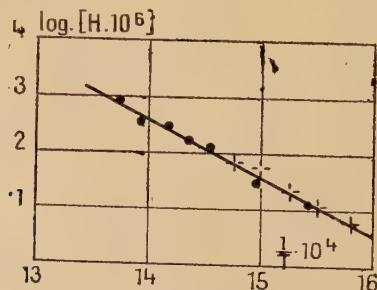


Fig. 18.

Les points ronds correspondent au tableau, les points marqués d'une croix sont les valeurs moyennes des valeurs du tableau de la page 200.

Les points sont assez convenablement alignés, eu égard aux difficultés de ces mesures. Soit α l'angle que fait cette droite avec l'axe $\frac{1}{T}$. On a sur la figure 18 :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{2}{1,9 \cdot 10^{-4}} = -1,05 \cdot 10^4$$

d'où :

$$E = -\frac{R}{0,43} \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

avec $R = 1,987 \cdot 10^{-3}$ Kcal :

$$E = \frac{1,987 \cdot 10^{-3}}{0,43} \cdot 1,05 \cdot 10^4 \approx 48 \frac{\text{kilocalories}}{\text{molécule-gramme}}.$$

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'analyse que nous avons faite au début de ce travail sur les processus de la diffusion d'un gaz au sein d'une poudre nous a conduit à penser que, si la poudre est à l'état « fluidisé » au sein du gaz, et si les grains du solide pulvérulent sont suffisamment poreux, on doit se trouver au point de vue de la cinétique de la réaction entre le gaz et le solide, dans des conditions très voisines de celles d'une réaction homogène monomoléculaire. Le nombre de moles du corps solide initial étant la seule variable.

Pour préciser cette vue nous avons fait une analyse mathématique détaillée de ce qui se passe dans un grain sphérique de substance solide à l'intérieur duquel un gaz diffuse et, simultanément, réagit avec la substance. La conclusion de cette théorie mathématique est que la courbe des variations du logarithme du nombre N de moles de la substance solide initiale existant dans le grain en fonction du temps, devient toujours rectiligne pour une valeur suffisamment grande du temps, la pente de cette partie rectiligne est précisément égale à la vitesse spécifique de la réaction indépendamment de la vitesse de diffusion.

Pour vérifier expérimentalement cette conclusion nous avons cherché une réaction permettant d'expérimenter sur un phénomène simple, ce qui nous a conduit à choisir comme réaction-test, la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène gazeux entre 360° et 450° C. Nous avons réalisé d'une façon très simple la « fluidisation » de l'anhydride molybdique, comme cela est décrit au chapitre II de la

deuxième partie de ce travail. La méthode expérimentale employée quoique très élémentaire, et susceptible d'être considérablement perfectionnée, a permis de retrouver les prévisions de la théorie.

En effet pour des temps qui n'ont pas besoin d'être très longs, la courbe $\lg N = f(t)$ est une droite. La pente de cette droite croît avec la température de la réaction.

On a montré en outre que la méthode est suffisamment sensible pour permettre de mesurer la vitesse de réaction en ne faisant qu'une seule mesure, les résultats étant convenablement reproductibles.

Dans le dernier chapitre enfin, on a étudié les conséquences qu'impliquent la théorie des vitesses absolues de réactions en ce qui concerne la variation de l'énergie expérimentale d'activation en fonction de la température. Il en résulte, qu'en prenant comme base les formules théoriques donnant des vitesses de réaction en fonction des fonctions de partition des systèmes chimiques initiaux et des fonctions de partition des complexes activés qui peuvent se former, l'énergie expérimentale d'activation n'est pas rigoureusement constante en fonction de la température, sa variation dépend du type de réaction considéré et des fréquences de vibration de l'état initial et du complexe. Néanmoins ces variations de l'énergie expérimentale d'activation sont petites, et généralement inférieures aux erreurs expérimentales, tout au moins dans les cas que nous avons examinés quantitativement.

Dans la réaction $H_2 + M_0O_3 \rightarrow M_0O_2 + H_2O$, qui a été étudiée plus haut nous n'avons pu faire le calcul théorique de la variation de $E_{(expé)}$ en fonction de la température parce qu'on ne connaît pas les fréquences fondamentales du complexe, mais le domaine de température étant petit, il est légitime d'admettre que l'énergie d'activation est constante.

La mesure de cette dernière par la méthode habituelle nous a donné $E_{(expé)} = 48 \text{ Kcal.}$

BIBLIOGRAPHIE

1. PILLING et BEDWORTH. — *J. Inst. Metals*, 1923, **29**, 259.
2. VALENSI. — *C. R.*, 1936, **202**, 309.
3. BELTRAN. — *Thèse Paris*, 1936.
4. J.-M. DUNOYER. — *C. R.*, 1949, **228**, 1729.
5. FOURIER. — *Œuvres*, T. I, Gauthiers-Villars 1888, 40.
6. BÉNARD et TALBOT. — *C. R.*, 1948, **226**, 912.
7. J.-M. DUNOYER. *C. R.*, 1939, **208**, 1018.
8. J.-M. DUNOYER. — *C. R.*, 1942, **214**, 558.
9. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1921, **172**, 809.
10. GUICHARD. — *C. R.*, 1897, **125**, 105.

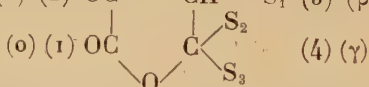
11. J.-M. DUNOYER. — *C. R.*, 1946, **223**, 577; *Le Vide*, **15**, 1948.
 12. J.-M. DUNOYER. — *C. R.*, 1949, **229**, 205.
 13. POLANYI. — *Z. Elektrochem.*, 1920, **26**, 48.
 14. HINSHELWOOD. — *Kinetics of Chemical Change*, Oxford Univ. Press, 1940.
 15. GLASSTONE, LAIDLER et EYRING. — *The theory of rate processes*, Mc Graw Hill, New-York.
 16. MARCELIN. — *Ann. de Phys.*, 1915, **3**, 158.
 17. RODEBUSH. — *Physik. Z.*, 1923, **45**, 606.
 18. RICE et GERSHINOWITZ. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 853.
 19. GERSHINOWITZ et SUN. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 786.
 20. WHEELER, TOPLEY et EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 178.
 21. RODEBUSH et KLINGELHOEFFER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 130.
 22. BODENSTEIN. — *Z. Phys. Chemie*, 1899, **29**, 295.
 23. S. C. ROY. — *Phil. Mag.*, 1925, **30**, 230.
-

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L' α -CÉTO- γ -BUTYROLACTONE. LES ESTERS γ -ALCOYL ET γ -ARYL- α -CÉTO- γ -BUTYROLACTONE- β -CARBOXYLIQUES

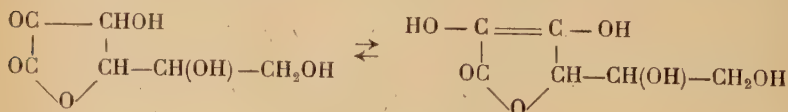
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Par H. GAULT

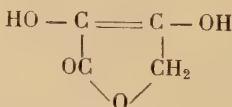
Les dérivés de substitution en position α et β de l' α -céto- γ -butyrolactone (oxolactone) (1) (2) (3) (4) sont des



matières intermédiaires importantes de synthèse organique dont plusieurs termes se rencontrent à l'état naturel, par exemple l'acide ascorbique qui apparaît comme un dérivé de l'acide hydroxy-tétronique (β -hydroxy- α -céto- γ -butyrolactone), [$S_1 = \text{OH}$; $S_2 = \text{H}$; $S_3 = \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH})$].



Acide ascorbique

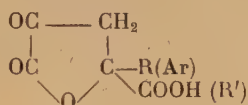


Acide hydroxytétronique

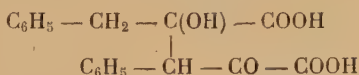
Le cycle de l' α -céto- γ -butyrolactone peut être créé à partir des acides ou des esters α -cétoniques par des réactions, soit de dimérisation directe, soit de condensation aldéhydique.

DIMÉRISATION DES α-CÉTOACIDES ET DES α-CÉTOESTERS

La dimérisation engendre, au premier stade, des acides ou des esters γ-alcoyl (aryl)-α-cétobutyrolactone-γ-carboxyliques (1).



Le plus simple des α-cétoacides, l'acide pyruvique, se lactonise spontanément avec formation de l'acide γ-méthyl-α-céto-γ-butyrolactone-γ-carboxylique (2) (S₁ = H; S₂ = CH₃; S₃ = COOH). Si l'acide phénylpyruvique libre ne semble pas se dimériser facilement avec formation d'acide diphenyl-pyruvique (3), la dimérisation des esters phénylpyruviques est, au contraire, aisée. Elle s'effectue en deux phases successives. Dans la première phase, elle conduit aux esters α-céto-β-phényl γ-benzyl-γ-butyrolactone-γ-carboxyliques (S₁ = C₆H₅; S₂ = CH₂ - C₆H₅; S₃ = COOC₂H₅), puis, dans une deuxième phase, par ouverture du cycle lactonique sous l'action des lessives alcalines, aux sels alcalins de l'acide diphenylpyruvique :



Sous l'action des acides minéraux à l'ébullition, les esters phényl-cétolactoniques se décarboxyilent en donnant naissance à l'α-céto-β-phényl-γ-benzyl-γ-butyrolactone (S₁ = C₆H₅; S₂ = CH₂ - C₆H₅).

J'ai moi-même, dans plusieurs Notes ou Mémoires antérieurs, publié les résultats de mes recherches sur la dimérisation de toute une série d'α-céto-esters : dimérisation de l'ester pyruvique (α-céto-propionique) (4), génératrice de l'ester γ-méthyl-α-cétobutyrolactone-γ-carboxylique (S₁ = H; S₂ = CH₃; S₃ = COOC₂H₅) et du dérivé éthoxylé correspondant (5), de l'ester oxalacétique (α-cétosuccinique) (6), génératrice de la lactone oxalocitrique (S₁ = COOC₂H₅; S₂ = CH₂ - CH₂ - COOC₂H₅; S₃ = COOC₂H₅), de l'ester cétoglutarique (6) et de l'ester α-cétoadipique (7), génératrice des esters-lactones correspondants :

(S₁ = CH₂ - CH₂ - COOC₂H₅; S₂ = CH₂ - CH₂ - CH₂ - COOC₂H₅; S₃ = COOC₂H₅)

(1) ERLNMEYER, L. Ann., 1904, 333, 163.

(2) WOLFF, Ann. der Chem., 1; DE JONG, R., 20, 91.

(3) HEMMERLÉ, Thèse Faculté de Pharmacie, Paris, 1917.

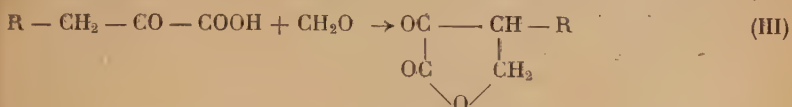
(4) C. R., 1911, 153, 107; 1912, 154, 439; 1913, 157, 135.

(5) C. R., 1914, 159, 256.

(6) C. R., 1911, 153, 107.

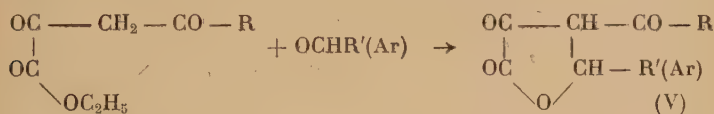
(7) Bull. Soc. Chim., [4], 1912, 41, 388.

vique (II) de telle sorte que le rendement en cétobutyrolactone (III) est faible.

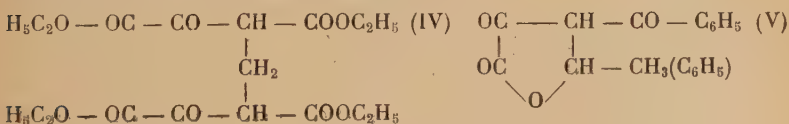


II. CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC LES ESTERS ACIDYLPYRUVIQUES.

I. *Esters acyldypyruviques* $R-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$. — Les premières recherches dans ce domaine sont dues à Claisen. Reprises par un grand nombre de chercheurs, elles ont porté sur la condensation des aldéhydes acycliques (formaldéhyde, acétaldéhyde) avec les esters acyldypyruviques obtenus par condensation de l'ester oxalique avec les cétones acycliques (acétone, méthyl-éthyl-cétone, méthyl-hepténone). Dans tous les cas, la condensation conduit, sous l'action des agents alcalins ou acides, aux α -céto- β -acyldyl- γ -butyrolactones correspondantes (V).



2. *Esters acyldypyruviques* $Ar-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$. — J'ai montré, avec la collaboration de A. Funke⁽¹⁾, que l'ester benzoylpyruvique se condense avec le formaldéhyde en donnant naissance, par une réaction trimoléculaire, à l'ester méthylène-*bis*-benzoylpyruvique (IV), tandis que la condensation avec les aldéhydes acétique et benzoïque conduit, par une réaction bimoléculaire, aux α -céto- γ -butyrolactones correspondantes (V).



III. CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC L'ACIDE PHÉNYLPYRUVIQUE. —

I. *Aldehydes aromatiques*. — ERLÉNMEYER⁽²⁾ a préparé toute une série d'aryl-cétobutyrolactones en condensant l'acide phénylpyruvique

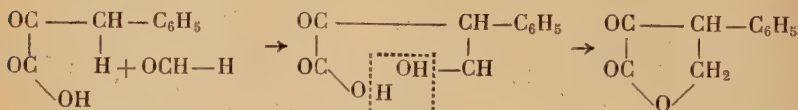
⁽¹⁾ H. GAULT et A. FUNKE, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1925, 37, 1130.

⁽²⁾ ERLÉNMEYER, *Ann. der Chem.*, 1904, 333, 160.

avec les aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde : $S_2 = C_6H_5$; pipéronal : $S_2 = C_6H_3 - OCH_2$; anisaldéhyde : $S_2 = C_6H_4 - OCH_3$).



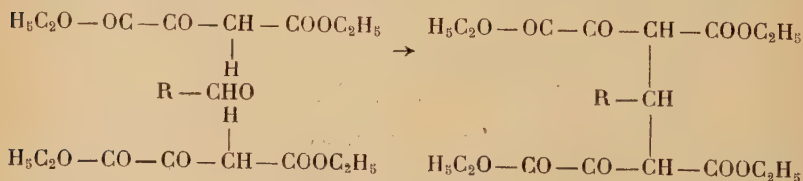
2. *Aldéhydes acycliques*. — Mlle Hemmerlé ⁽¹⁾ a cherché à étendre cette réaction aux aldéhydes acycliques, mais n'a obtenu de résultats positifs qu'avec le formaldéhyde ($S_2 = H$) ; il se forme l' α -céto- β -phényl- γ -butyrolactone.



ou, pour simplifier, $C_3H(R)O_3 - CH - C_6H_5$.

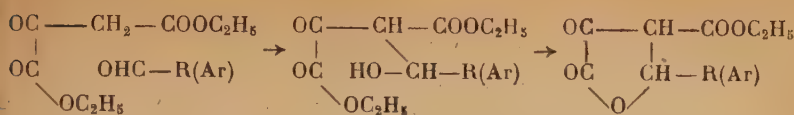
IV. CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC L'ESTER OXALACÉTIQUE ET LES ESTERS ALCOYL- ET ARYL-OXALACÉTIQUES. — 1. *Ester oxalacétique*. — L'ester oxalacétique possède cette particularité d'être à la fois α -cétonique et β -cétonique. On peut donc concevoir qu'il puisse donner lieu aux réactions de condensation aldéhydique propres soit aux esters acidyl- ou aryl-pyruviques, soit aux esters acétylacétiques. J'ai montré qu'en effet, suivant les conditions expérimentales, on peut orienter la condensation des aldéhydes avec l'ester oxalacétique soit vers la réaction *trimoléculaire* de formation d'esters alcoylidène-*bis*-oxalacétiques (voir aussi ester benzoylpyruvique, page 223), soit vers la réaction *bimoléculaire* de formation d'esters céto-*butyrolactone*-carboxyliques (esters cétoparaconiques).

a) *Esters alcoylidène-bis-oxalacétiques*. — La réaction s'établit entre deux molécules d'ester oxalacétique et une molécule d'aldéhyde *acyclique*, à l'exclusion des aldéhydes aromatiques, à la température ordinaire, en présence de bases organiques secondaires (diéthylamine, pipéridine).



b) *Esters céto-*butyrolactone*-carboxyliques*. — La réaction de condensation s'établit entre une molécule d'aldéhyde aromatique ou acyclique et une seule molécule d'ester oxalacétique suivant le processus chimique qui a déjà été indiqué pour la condensation aldéhydique des esters acidyl- et phényl-pyruviques.

⁽¹⁾ HEMMERLÉ, *loc. cit.*



Wislicenus ⁽¹⁾ a, le premier, préparé l'ester phényl-cétoparaconique par condensation, en présence d'acide chlorhydrique, de l'ester oxalacétique avec le benzaldéhyde.

J'ai repris ces recherches il y a de nombreuses années et reproduit la réaction de Wislicenus en substituant la diéthylamine à l'acide chlorhydrique. J'ai étendu, d'autre part, cette même technique à d'autres aldéhydes aromatiques : aldéhydes anisique, *o*-nitrobenzoïque et *p*-hydroxybenzoïque. L'aldéhyde *o*-hydroxybenzoïque (salicylique) se comporte différemment, la condensation conduisant à l'ester salicylidène-monoxalacétique $\text{H}_5\text{C}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$, par élimination d'une molécule d'eau, dans le cétol intermédiaire formé, entre l'hydroxyle alcoolique et l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome de carbone voisin.

Plus récemment, j'ai complété cette étude avec la collaboration de J. Suprin (p. 294) en montrant que les agents alcalins inorganiques (carbonates alcalins) provoquent eux-mêmes la condensation du benzaldéhyde avec l'ester oxalacétique avec formation de l'ester phényl-cétoparaconique.

D'autre part, j'ai pu étendre cette même réaction de condensation aldéhydique de l'ester oxalacétique, génératrice d'esters cétoparaconiques, aux aldéhydes *acycliques simples* : formaldéhyde et acétaldéhyde (G. Fischhof et R. Durand) (p. 227 et 246), œnanthol et citronellal (R. Ritter) (p. 247) et aux aldéhydes *acycliques complexes* : monochloracétaldéhyde, trichloracétaldéhyde (chloral) ; aldéhydes dibromo-2.3-propionique, glycérique et glycolique (L. Erichomowitch) (p. 276). Les résultats obtenus au cours de cette étude sont exposés ci-après dans la partie expérimentale de ce mémoire (p. 227).

2) *Esters alcoyl- et aryl-oxalacétiques* ⁽²⁾. — Les esters alcoyl-oxalacétiques obtenus par condensation de l'ester oxalique avec les esters des acides alcoyl-acétiques, $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, se comportent

⁽¹⁾ WISLICENUS, *Ber. d. deuts. chem. Gesells.*, 1892, 25, 3448 ; 1894, 26, 2144.

⁽²⁾ Cette étude constitue une extension aux esters alcoyl-oxalacétiques du résultat que j'avais obtenu, dès 1943, avec le premier terme de la série, l'ester oxalacétique. J'étais en droit de considérer que ce domaine de recherches m'était réservé, du moins pendant quelques années et je n'aurais pas pensé que d'autres y pénétreraient sans m'en avertir. Il y eut une époque, en effet, où les chercheurs travaillant sur des sujets voisins commençaient par se concerter et se mettre d'accord pour délimiter le champ de leurs investigations, mais ces temps sont apparemment — et malheureusement — révolus.

vis-à-vis des aldéhydes, formaldéhyde et acétaldéhyde, comme l'ester oxalacétique lui-même. $R = CH_3, C_5H_{12}, C_6H_{14}$. Il se forme les esters α -céto- γ -alcoyl- γ -butyrolactone- β -alcoyl- β -carboxyliques ⁽¹⁾.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

LES CONDENSATIONS ALDÉHYDIQUES DE L'ESTER OXALACÉTIQUE GÉNÉRATRICES D'ESTERS α -CÉTO- γ -ALCOYL (ARYL)- γ -BUTYROLACTONE- β -CARBOXYLIQUES (ESTERS α -CÉTOPARACONIQUES)

L'ester oxalacétique est mis en œuvre sous forme d'énolate de potassium préparé suivant la technique déjà décrite ⁽²⁾. Le mode opératoire suivi pour la condensation des aldéhydes acycliques ou aromatiques avec l'énolate oxalacétique de potassium est le suivant : l'énolate est mélangé et agité, suivant les cas, à la température ordinaire ou à froid, avec une solution ou une suspension aqueuse de l'aldéhyde, aucun des différents aldéhydes étudiés ne présentant, pas plus que l'énolate lui-même, une insolubilité *totale* dans l'eau. Le mélange hétérogène d'énolate de potassium, d'aldéhyde et d'eau reste neutre pendant toute la durée de la condensation. c'est-à-dire que dans les conditions expérimentales suivies, l'énolate oxalacétique de potassium n'est pas hydrolysé et que, par conséquent, la réaction de condensation n'est pas une réaction catalytique dont le catalyseur serait la potasse libérée par l'hydrolyse. La réaction faiblement exothermique est terminée en quelques heures et l'ester cétoparaconique formé est facilement séparé des autres constituants du mélange.

Ces recherches ont fait l'objet de quatre thèses d'Ingénieur-Docteur soutenues devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris :

M. J. Suprin : 28 juillet 1947 ; Mlle G. Fischhof : 4 décembre 1947 ;
M. L. Erichomowitch : 9 mars 1948 ; M. R. Ritter : 14 juin 1948.

L'ordre chronologique de présentation de ces divers travaux n'a donc pas été suivi dans ce numéro.

⁽¹⁾ C. H. NIELD, *Ann. Soc.*, 1945, 67, 1145. — H. SCHINZ et M. HINDER, *Helv. Chim. Act.*, 1947, 30, 1349.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 295.

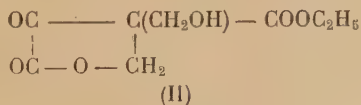
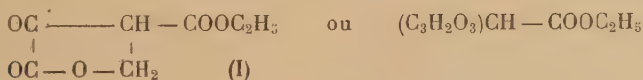
SUR L'ESTER α -CÉTO- γ -BUTYROLACTONE- β -CARBOXYLIQUE (ESTER CÉTOPARACONIQUE) ET SON DÉRIVÉ β -HYDROXYMÉTHYLIQUE

Par GINETTE FISCHHOF

PREMIÈRE PARTIE

La condensation du formaldéhyde (formol à 35 o/o) avec l'énolate oxalacétique de potassium, dans les conditions décrites par H. Gault et R. Durand (¹), conduit à deux produits différents, qui se forment simultanément et sont tous deux solides : (I) F : 108° et (II) F : 119°. Ils se distinguent et peuvent être séparés l'un de l'autre grâce à leurs solubilités différentes dans l'eau et dans l'éther. Chimiquement, le premier des deux seulement est susceptible de prendre la forme énolique mise en évidence par la coloration rouge qu'il donne avec le perchlorure de fer.

La constitution du produit (I), l'ester α -cétoparaconique, ayant été antérieurement établie, nous avons cherché d'une part à déterminer celle du produit (II) que nous avons identifié à l'ester β -hydroxyméthyl- α -cétoparaconique, résultant de l'entrée en réaction avec l'ester oxalacétique de deux molécules de formaldéhyde, d'autre part à orienter la condensation formaldéhyde-ester oxalacétique, vers la production prépondérante de l'un ou l'autre des deux produits de condensation formaldéhydique.



(¹) H. GAULT et R. DURAND, *C. R.*, 1943, 216, 848.

I. — ESTER α -CÉTO- γ -BUTYROLACTONE- γ -CARBOXYLIQUE $C_7H_8O_5$
(ESTER α -CÉTOPARAQUONIQUE) ⁽¹⁾

Propriétés physiques. — L'ester cétoparaconique est un solide blanc, bien cristallisé, qui fond à 108° sans décomposition. Il est indistillable même sous pression réduite. Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone, un peu moins soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène, insoluble dans le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud et ce dernier solvant convient très bien à sa recristallisation.

ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ESTER CÉTOPARAQUONIQUE. — L'ester cétoparaconique est fortement acide au bicarbonate de potassium et sa solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE. — 1° *Action prolongée de l'eau à l'ébullition : cétobutyrolactone.* — On maintient à l'ébullition à reflux, pendant six heures, une solution aqueuse à 10 o/o d'ester cétoparaconique. On observe un dégagement de gaz carbonique pendant toute la durée de l'opération ; la recherche de l'acide oxalique dans la solution finale est négative. La fonction ester a donc été hydrolysée et le carboxyle libéré, se trouvant en position β par rapport au groupement cétone, s'élimine spontanément sous l'action de la chaleur. Par épuisement à l'éther de la solution, on recueille un liquide jaunâtre, visqueux, indistillable sous pression réduite, et même sous le vide de la « distillation moléculaire ». Ce liquide, très acide au bicarbonate et dont la solution alcoolique est fortement colorée en rouge par le perchlorure de fer, est la cétobutyrolactone.



Sel de phénylhydrazinium. — On mélange, en agitant, une solution alcoolique de 3 g. de phénylhydrazine ($M = 108$) à une solution alcoolique de 3 g. de cétobutyrolactone ($M = 100$). On observe un léger échauffement, en même temps que la précipitation d'un solide jaunâtre qu'on essore. Après recristallisation dans l'alcool, ce solide fond à 190° en se décomposant. C'est le sel de phénylhydrazinium de la cétobutyrolactone.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 13,9. — Calc. : pour $C_{10}H_{12}O_3N_2$ N, 13,4.

(1) Nous avons adopté pour désigner les divers composés étudiés dans ce Mémoire la terminologie usuelle qui comporte l'emploi des lettres grecques. La nomenclature officielle conforme aux règles fixées par V. Grignard conduirait à attribuer aux esters cétoparaconiques le nom de : esters céto-2 butyrolactone carboxyliques-3.

2° *Action des agents alcalins à diverses concentrations.* — a) *Bicarbonate de potassium.* — On introduit par fractions, à la température ordinaire, 172 g. (1 mol.) d'ester cétoparaconique, dans une solution saturée de bicarbonate de potassium, 500 cm³ (1 mol. \pm 10 o/o d'excès). On observe une vive effervescence, en même temps qu'une dissolution partielle du solide mis en œuvre. Le solide non dissous est essoré : c'est un sel organique qui, acidifié par l'acide chlorhydrique à 50 o/o, régénère l'ester cétoparaconique initial. Le filtrat, qui ne renferme pas d'acide oxalique, est lui-même acidifié puis épuisé à l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation un solide blanc qui fond à 108° après recristallisation dans l'eau : c'est l'ester cétoparaconique.

L'action d'une solution saturée de bicarbonate de potassium sur l'ester cétoparaconique se limite donc à la formation de l'énolate correspondant, à partir duquel l'ester cétoparaconique peut être libéré par traitement acide.

b) *Carbonate de potassium à 33 o/o.* — On verse à la température ordinaire, une solution de carbonate de potassium à 33 o/o (2 mol.) sur l'ester cétoparaconique libre (1 mol.). On observe comme dans l'essai précédent, une vive effervescence. Le solide non dissous est essoré. On recueille 180 g. d'énolate de potassium de l'ester cétoparaconique, qui acidifié par l'acide chlorhydrique à 50 o/o, libère l'ester cétoparaconique lui-même. Le filtrat contient de l'acide oxalique qu'on peut précipiter à l'état de sel de calcium (13 g.).

L'action d'une solution de carbonate de potassium à 33 o/o, à température ordinaire, détermine donc partiellement l'ouverture du cycle lactonique avec séparation d'acide oxalique ; le poids d'ester cétoparaconique récupéré et d'oxalate de calcium formé permettent de conclure que 10 o/o de l'ester cétoparaconique mis en œuvre ont subi la coupure oxalique.

c) *Potasse caustique à 33 o/o.* — On verse, par fractions, et en agitant, une solution à 33 o/o de potasse (510 g. 3 mol.) sur 172 g. d'ester cétoparaconique (1 mol.). On broie le mélange au mortier, pour assurer un meilleur contact, étend au double le volume du mélange obtenu et essore. On obtient ainsi 45 g. d'énolate de potassium de l'ester cétoparaconique. Le filtrat, acidifié, est épuisé à l'éther. La solution éthérée, distillée, abandonne quelques cristaux d'acide oxalique. On détermine alors quantitativement la proportion d'ester cétoparaconique qui a subi la coupure oxalique par précipitation, à l'état d'oxalate de calcium, de l'acide oxalique libéré. Poids d'oxalate de calcium obtenu : 70 g. Poids théorique : 128 g. On doit donc admettre que sous l'action de la potasse caustique à 33 o/o, l'ester cétoparaconique s'est notablement décomposé en ses composants primitifs : acide oxalique, acide acétique et formaldéhyde.

3° *Action des acides à diverses concentrations.* — a) *Acide chlorhydrique concentré à la température ordinaire.* — On maintient en contact pendant 15 jours, 86 g. d'ester cétoparaconique (1/2 mol.) avec 250 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Aucune réaction ne se produit, probablement du fait du manque de contact entre les constituants du mélange, et on retrouve, finalement, l'ester cétoparaconique inaltéré.

b) *Acide chlorhydrique à 50 o/o à l'ébullition.* — L'acide chlorhydrique à l'ébullition détermine l'hydrolyse de la fonction ester de l'ester cétoparaconique avec élimination de gaz carbonique. Cette réaction d'hydrolyse est en tous points comparable à celle que provoque l'action prolongée de l'eau bouillante sur le composé étudié (voir p. 228). *Mode opératoire.* — On maintient à l'ébullition douce pendant 2 heures une suspension de 86 g. d'ester cétoparaconique (1/2 mol.) dans 250 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. Le solide se dissout peu à peu; on recueille sur la cuve à eau, 11 litres de gaz carbonique, quantité correspondant au volume théorique de gaz. La solution finale est épuisée à l'éther après refroidissement. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Il reste un liquide visqueux, jaunâtre, qui est la cétobutyrolactone.

4° *Action des agents oxydants.* — a) Eau oxygénée à 110 volumes (voir p. 240). b) Hypochlorite de sodium et acide hypochloreux (voir p. 240).

5° *Action des halogènes.* — a) Brome (voir p. 236). b) Chlore (voir p. 237).

II. — ESTER β -HYDROXYMÉTHYLCÉTOPARACONIQUE. $C_8H_{10}O_6$.

La constitution de cet ester qui prend naissance, à côté de l'ester cétoparaconique (p. 3), par condensation de l'aldéhyde formique avec l'ester oxalacétique, est établie par l'analyse, et par celle de son dérivé acétylé ainsi que par les faits expérimentaux suivants :

1. Il se forme par condensation du formol, non pas seulement avec l'ester oxalacétique, mais aussi avec l'ester cétoparaconique.

2. Sous l'action de la chaleur, il se dédouble en formaldéhyde et ester cétoparaconique.

Nous sommes ainsi fondé à admettre qu'il existe une réaction d'équilibre entre les deux esters qui prennent naissance par condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique. On dispose donc de deux méthodes différentes pour la préparation de l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique, qui peut être obtenu, en effet, par condensation de l'aldéhyde formique, soit, à côté d'ester cétoparaconique, avec l'ester oxalacétique (H. Gault et R. Durand), soit avec l'ester

cétoparaconique lui-même. On comprend que ces deux procédés puissent être jumelés et que l'ester cétoparaconique formé dans le premier cas, puisse être transformé progressivement en ester β -hydroxyméthylcétoparaconique.

MODES DE PRÉPARATION. — 1. *Condensation directe : formaldéhyde-ester oxalacétique.* — Le mode opératoire initial ayant été décrit par H. Gault et R. Durand, nous avons cherché, en faisant varier les conditions expérimentales, à orienter la condensation vers l'un ou l'autre des deux esters.

a) *Influence de la température.* — *Essai 1.* — La condensation est effectuée dans les conditions expérimentales indiquées par H. Gault et R. Durand : on verse une bouillie aqueuse fluide refroidie à -5° , d'une demi-molécule d'oxalacétate de potassium dans le formol, refroidi à -12° . On obtient après acidification et essorage : ester cétoparaconique ($M=172$) : 65 g. Rendement 75 o/o. Ester β -hydroxyméthylcétoparaconique ($M=202$) : 20 g. Rendement 10 o/o. Rendement total de transformation : 85 o/o.

Essai 2. — On met en œuvre les mêmes proportions d'énolate oxalacétique de potassium et de formol que dans l'essai précédent, mais on effectue la condensation à la température du laboratoire (18°). On verse une petite portion de la bouillie d'ester oxalacétique dans le formol. La température qui s'élève à 20° est ramenée à 18° avant addition de la deuxième portion. On obtient, dans ces conditions, un rendement de 44 o/o, en ester cétoparaconique, et de 10 o/o en ester β -hydroxyméthylcétoparaconique. On conclut de là qu'en élevant la température de la condensation, le rendement général est diminué, les proportions relatives des deux esters étant sensiblement modifiées.

Essai 3. — On chauffe le formol à 30° au bain d'eau, puis on y verse une petite portion de la bouillie aqueuse d'énolate oxalacétique. La température s'élève à 40° environ. On introduit dans le mélange une deuxième portion d'énolate, en agitant vigoureusement. On effectue ainsi la condensation en maintenant le mélange réactionnel entre 30° et 50° . Après acidification et essorage on obtient 29 o/o d'ester cétoparaconique par essorage et 26 o/o par extraction à l'éther du filtrat, ce qui correspond à un rendement global de 55 o/o. Donc, en maintenant la température de la condensation entre 30° et 50° , le rendement de la réaction est diminué, et l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique ne se forme pas.

b) *Influence de la concentration en formaldéhyde.* — Nous avons essayé de réduire l'excès de formol afin de déplacer l'équilibre vers la production prépondérante d'ester cétoparaconique. En opérant avec une molécule d'énolate oxalacétique de potassium, pour 1,3 molécules

de formaldéhyde, à 0°, on obtient un rendement de 74 o/o en ester cétoparaconique.

Les eaux-mères de ce dernier ester, abandonnées à la température du laboratoire, ne donnent pas d'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique, contrairement à ce qui a été observé dans les essais précédents.

Le rendement global de transformation s'abaisse ainsi à 74 o/o, au lieu de 85 o/o dans l'opération initiale.

c) *Influence de la durée de contact.* — On observe qu'après une durée de contact qui ne dépend que de la température, les proportions relatives des deux esters formés restent invariables quelle que soit la concentration du mélange en formaldéhyde.

d) Dans le but d'obtenir exclusivement l'ester cétoparaconique, nous avons pensé alors à mettre dès le début de l'opération, et à maintenir ensuite, le formol en présence d'un excès d'ester oxalacétique potassé, en le versant dans la bouillie aqueuse d'énolate. Nous avons ainsi effectué la réaction de condensation bi-moléculaire.

Mode opératoire. — On verse 100 g de formaldéhyde (1 mol. + 10 o/o d'excès) goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome, dans une bouillie fluide d'énolate de potassium (1 mol. dans 500 cm³ d'eau) refroidie dans un mélange réfrigérant. Le mélange est agité pendant toute la durée de l'opération (1 heure 1/2). La masse hétérogène s'apaisit peu à peu. Quand tout le formol est introduit, on abandonne pendant deux heures dans le bain réfrigérant puis quelques heures à la température ordinaire. On acidifie ensuite avec l'acide chlorhydrique à 50 o/o (1 mol.); on observe une dissolution partielle du solide en suspension. Le solide non dissous, séparé par essorage, fond, par recristallisation, à 108° : c'est donc l'ester cétoparaconique. Poids 92 g. Le filtrat est repris à l'éther. La solution éthérée abandonne par évaporation 50 g. de ce même ester. On recueille au total 142 g. d'ester cétoparaconique, ce qui correspond à un rendement de 83 o/o.

En opérant dans ces conditions, nous n'avons pas noté la présence d'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique dans les produits de la réaction.

Conclusion. — Ces divers essais nous ont amené à établir les modes opératoires qui permettent de préparer l'ester cétoparaconique et l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique avec les rendements optimum.

Ester cétoparaconique. — Contrairement aux indications primitivement données par H. Gault, indications basées sur l'hypothèse que la formation de l'ester cétoparaconique (ester oxalacétique-formaldéhyde = 1/1) serait favorisée par la mise en œuvre d'un excès d'al-

déhyde, alors que la formation de l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique (ester oxalacétique-formaldéhyde = 2/1) doit être, au contraire, favorisée par les proportions inverses, nous nous sommes arrêté, d'après les essais précédents, au mode opératoire qui vient d'être indiqué ; c'est-à-dire en versant l'aldéhyde formique (1 mol.) dans l'ester oxalacétique (1 mol.) et en maintenant la température à 0°.

Ester β -hydroxyméthylcétoparaconique. — Nous n'avons pu parvenir à préparer cet ester avec de bons rendements par condensation directe, en une seule phase, du formol avec l'énolate oxalacétique de potassium. Voici la technique, en deux phases successives, à laquelle nous nous sommes arrêté. On effectue d'abord une condensation dans les conditions indiquées par H. Gault et R. Durand, puis on traite l'énolate kétoparaconique obtenu par le formol dans les conditions suivantes :

CONDENSATION DE L'ESTER CÉTOPARACONIQUE AVEC LE FORMOL. —

Essai I. — On condense l'énolate de potassium de l'ester kétoparaconique (210 g. 1 mol.) avec le formaldéhyde (100 g. 1 mol.) en solution à 33 o/o en versant, par fractions et en agitant, le formol dans l'ester maintenu à 0°. On abandonne 24 heures à la température ordinaire. On acidifie ensuite la masse pâteuse solide obtenue. L'ester kétoparaconique non entré en réaction est séparé du mélange par essorage (36,5 g.). Les eaux-mères laissent déposer, au bout de quelques jours, l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique sous forme d'un produit solide blanc (44 g.) fondant après recristallisation dans l'éther à 119°. Le rendement de transformation est de 21 o/o et le rendement théorique de 44 o/o.

Essai II. — L'essai précédent a été reproduit en substituant l'ester kétoparaconique libre (172 g.) à son sel de potassium. Le résultat est négatif. On recueille par essorage direct 165 g. d'ester kétoparaconique. La perte des 7 g. correspond à la solubilité de cet ester dans l'eau.

Conclusion. — On doit admettre que le mécanisme de la formation de l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique à partir de l'ester kétoparaconique est identique à celui qui a été indiqué par H. Gault pour la formation, à partir de l'ester oxalacétique, de l'ester kétoparaconique lui-même. Le formaldéhyde, sous sa forme d'hydrate, se fixe sur la double liaison de l'énolate de potassium de l'ester kétoparaconique. La formation du sel de potassium déplace l'équilibre entre la forme cétonique et la forme énolique de cet ester, au profit de cette dernière forme.

Propriétés physiques. — L'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique est un solide blanc, bien cristallisé en belles aiguilles. Il fond à 119° sans décomposition ; il est indistillable même sous pression réduite.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool à température ordinaire, assez soluble dans le benzène, peu soluble dans le chloroforme et l'éther; ce dernier solvant convient particulièrement bien à sa recristallisation.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 47,6 ; H, 4,95. — Calc. : C, 47,5 ; H, 4,95.

Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique). — Tr. : 205. — Calc. pour $C_8H_{10}O_6$: 202.

ETUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'ESTER β -HYDROXYMÉTHYLCÉTOPARA-CONIQUE. — a) *Action de la chaleur*. — Sous l'action de la chaleur, l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique perd une molécule de formaldéhyde en régénérant l'ester cétoparaconique. C'est ainsi qu'en portant et en maintenant à l'ébullition une solution aqueuse de cet ester, on perçoit une odeur nette de formaldéhyde, et les vapeurs dégagées colorent le réactif de Schiff. En épuisant à l'éther la solution aqueuse, après une durée d'ébullition de une heure, on obtient un produit solide fondant vers 90° , colorant fortement le perchlorure de fer, et qui est un mélange des deux esters. L'addition à ce solide d'une quantité égale d'ester cétoparaconique élève, en effet, le point de fusion du mélange à 104° . On comprend ainsi que l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique soit indistillable, même sous pression réduite. D'autre part, il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer, puisque ne renfermant plus d'atome d'hydrogène libre au carbone médian, il n'est plus susceptible de s'énoliser.

b) *Action des agents alcalins*. — α) *Carbonate de potassium*. — L'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique se transforme partiellement sous l'influence du carbonate de potassium à 33 o/o, à la température ordinaire, en énoate de potassium de l'ester cétoparaconique. Le reste de l'ester mis en œuvre subit la coupure oxalique, comme l'ester cétoparaconique lui-même.

Mode opératoire. — $1/2$ mol. (100 g.) d'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique sont mis en suspension dans 750 g. de carbonate de potassium à 33 o/o (1 mol. 5) et le mélange est agité pendant une heure et demie. On laisse en contact encore 15 heures. Le mélange hétérogène obtenu, après acidification, est épuisé à l'éther; la solution étherée laisse déposer par évaporation un solide qui est l'ester cétoparaconique (56 g.).

β) *Potasse caustique à 33 o/o*. — On verse sur l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique ($1/2$ mol. 100 g.) une solution de potasse caustique à 33 o/o (3 mol.) en opérant à la température ordinaire, c'est-à-dire en ne laissant pas la température s'élever plus haut que 20° .

Le mélange hétérogène obtenu est acidifié par l'acide chlorhydrique à 50 o/o et la solution est épuisée à l'éther. La solution étherée laisse

déposer par évaporation 9,3 g. d'un solide blanc qui est l'ester cétoparaconique. Donc, sous l'action de la potasse caustique à 33 o/o, à une température inférieure à 20°, l'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique se transforme partiellement en ester cétoparaconique avec un rendement de 5 o/o. Le reste de l'ester mis en œuvre se décompose comme l'ester cétoparaconique lui-même.

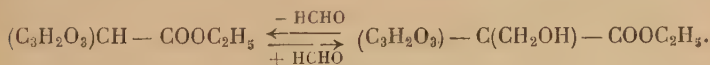
c) *Dérivé de la fonction alcool : ester acétique.* — On ajoute à une solution de 20 g. d'ester β -hydroxyméthylcétoparaconique dans 80 g. de pyridine fraîchement distillée sur potasse, 9 g. de chlorure d'acétyle par petites portions. Il se précipite du chlorhydrate de pyridine et la masse prend une coloration rouge.

On abandonne sept heures à la température ordinaire et on verse ensuite le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace, puis on extrait à l'éther. On recueille après élimination de l'ester un solide blanc, fondant à 96°.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 48,93. — Calc. pour $C_{10}H_{12}O_7$: 49,18 ; Tr. : H, 4,61 ; calc. : 4,91.

Masse moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique). ; Tr. : M, 246. — calc. : 244.

Les esters cétoparaconique et β -hydroxyméthylcétoparaconique apparaissent ainsi comme les termes successifs de la condensation progressive du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique. Cette réaction est, en tous points, comparable à la réaction progressive de condensation des aldéhydes acycliques avec l'ester acétylacétique étudiée par H. Gault et ses collaborateurs (¹). Nous considérons que ces deux esters, cétoparaconique et β -hydroxyméthyl cétoparaconique, sont liés par une réaction réversible.



DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS DE PASSAGE DE L'ESTER CÉTOPARACONIQUE A L'ACIDE HYDROXYTÉTRONIQUE

Le passage de l'ester cétoparalactone-carboxylique à l'acide hydroxytétronique peut théoriquement se faire par deux voies différentes. Nous exposons ci-après les résultats des deux groupes d'essais que nous avons effectués en suivant successivement les deux méthodes.

(¹) H. GAULT et J. BURKHARD, *C. R.*, 1934, 199, 795. — H. GAULT et T. WENDLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, M, 1465 ; *C. R.*, 1934, 199, 1052.

MÉTHODE A

Introduction d'un groupement hydroxyle sur le carbone β du cycle lactonique. — Cette méthode (Chapitre I) est basée sur l'application d'une des techniques générales d'introduction d'un groupe hydroxyle dans une chaîne carbonée et comporte la préparation d'un dérivé halogéné de l'ester cétoparaconique, puis la substitution, par hydrolyse alcaline, du groupe hydroxyle à l'atome d'halogène de ce dérivé halogéné.

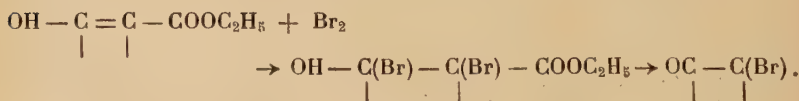
Dans une deuxième série d'essais (Chapitre II), nous avons cherché à fixer directement le groupe hydroxyle sur le carbone médian à l'aide d'agents chimiques susceptibles de céder un hydroxyle, tels que l'eau oxygénée et l'hypochlorite de sodium.

CHAPITRE I

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'ESTER CÉTOPARACONIQUE

1° ESTER BROMOCÉTOPARACONIQUE. — Le brome se fixe directement, à la température ordinaire, sur l'ester cétoparaconique, en milieu aqueux.

Mode opératoire. — On verse le brome goutte à goutte dans une suspension aqueuse à 10 o/o d'ester cétoparaconique en agitant constamment. On observe une dissolution progressive de l'ester cétoparaconique et lorsque tout l'ester est dissous, la solution se colore en jaune par addition d'une nouvelle quantité de brome. La solution aqueuse est débarrassée de l'excès de brome par un courant d'air, puis épuisée à l'éther à plusieurs reprises. La solution étherée est lavée à l'eau pour éliminer l'acide bromhydrique, puis séchée sur sulfate de sodium. Par distillation, elle abandonne un liquide mobile, indistillable sans décomposition, qui est neutre et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, ce qui fixe la position de l'atome de brome dans la molécule, en α par rapport au carboxyle.



On note dans la solution aqueuse, la présence d'acide oxalique, qu'on peut précipiter sous forme de sel de calcium. Il se produit donc une coupure oxalique de l'ester cétoparaconique mis en œuvre

(33 o/o). Le composé résultant de la coupure est vraisemblablement de l'ester α -bromacrylique. Nous ne l'avons pas identifié, pas plus que nous n'avons analysé l'ester bromocétoparaconique, du fait de la très grande difficulté à séparer ces deux esters. Ils sont, en effet, tous deux neutres, et bien que l'un des deux (l'ester α -bromacrylique) distille sans décomposition, l'autre est si peu stable à la chaleur que le mélange est indistillable.

La constitution de l'ester bromocétoparaconique a été cependant fixée par le fait que, sous l'action des alcalis dilués (voir p. 238), on obtient de l'acide oxalique et de l'ester bromacrylique, ce qui vérifie à la fois la présence du cycle lactonique dans la molécule initiale et la position de l'atome de brome en α par rapport au carboxyle.

Dérivé de la fonction cétone : action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine qui est une base très faible réagit sur l'ester bromocétoparaconique en provoquant, comme les alcalis dilués (voir p. 238), la coupure acide du cycle lactonique avec séparation d'oxalylphénylhydrazine d'une part et d'ester α -bromacrylique d'autre part.

On ajoute, par petites portions, une solution alcoolique de 1,3 g. de phénylhydrazine (1 mol.) à une solution alcoolique de 3 g. (1 mol.) d'ester bromocétoparaconique. La réaction est fortement exothermique. Il se sépare rapidement un liquide jaunâtre qu'on essore. Après recristallisation dans l'alcool, il fond en se décomposant à 190°. C'est l'oxalylphénylhydrazine. La solution alcoolique évaporée abandonne un liquide mobile qui distille à 60° sous 20 mm. C'est l'ester α -bromacrylique.

2° ESTER CHLORO-CÉTOPARACONIQUE. — Le chlore en milieu aqueux, se fixe aussi facilement que le brome sur l'ester cétoparaconique. On fait passer un courant lent de chlore gazeux (deux bulles/secondes) dans une suspension aqueuse à 10 o/o d'ester cétoparaconique. L'ester se dissout peu à peu et on introduit le chlore jusqu'à ce que la solution soit colorée en jaune verdâtre, coloration prouvant un net excès de chlore.

De même que pour l'ester bromé, la solution obtenue est débarrassée de l'excès de chlore par un courant d'air, puis épuisée à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis séchée, abandonne par évaporation un liquide mobile, jaunâtre, indistillable sans décomposition, neutre et ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer : $(C_3H_2O_3)C(Cl) - COOC_2H_5$.

ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS HALOGÉNO-CÉTOPARACONIQUES

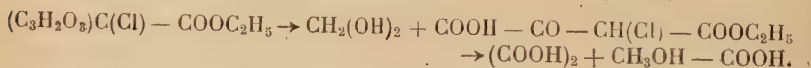
1° *Action de l'eau.* — L'action prolongée de l'eau à l'ébullition détermine d'une part la séparation de l'ester chlorocétoparaconique

et de l'ester α -bromacrylique qu'il contenait, et d'autre part, la coupure cétonique de la molécule, avec séparation de formaldéhyde et d'acide oxalique.

Mode opératoire. — On introduit 250 cm³ d'eau dans 40 g. de produit chloré, exempt d'acide chlorhydrique. La solution n'est pas tout à fait claire, et lorsqu'on commence à chauffer quelques gouttes huileuses se séparent à la surface. On maintient le mélange à l'ébullition pendant cinq heures. On perçoit une odeur très nette de formol pendant la durée de l'opération. D'autre part, les quelques gouttes huileuses sont devenues plus abondantes et se sont assez vite agglomérées en une masse résineuse; la solution est devenue claire.

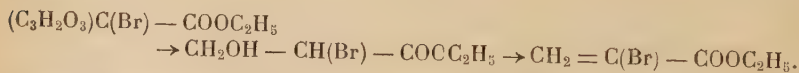
Après refroidissement, la masse résineuse est dure et on la sépare du liquide à la spatule. Cette résine à odeur agressive renferme du chlore. Elle provient sans aucun doute de la polymérisation de l'ester chloro-acrylique qui était, au début de l'opération, mélangé à l'ester chlorocétoparaconique.

La solution claire contient des proportions notables d'acide oxalique et de chlore minéral. Elle est épuisée à l'éther, à plusieurs reprises. Le solvant évaporé abandonne un liquide visqueux qui se solidifie par refroidissement et qu'on identifie à l'acide oxalique (16 g.).



L'ester acide chloroxalacétique se scinde, sous l'action de l'eau bouillante, en acides oxalique et chloracétique, ce dernier s'hydrolysant en acide glycolique, extrêmement soluble dans l'eau. Une étude complémentaire de la solution, afin d'identifier l'acide glycolique, est en cours.

2° *Action du bicarbonate de potassium.* — L'action d'une solution saturée de bicarbonate de potassium détermine l'ouverture du cycle lactonique en même temps que la coupure acide de l'ester bromocétoparaconique, avec formation d'acide oxalique et d'ester α -bromacrylique.



Mode opératoire. — On agite 125 g. (1/2 mol.) d'ester bromocétoparaconique, soit à l'état liquide soit en solution éthérée, avec une solution saturée de bicarbonate de potassium (2 mol.) ajoutée par petites fractions. On observe un dégagement gazeux abondant en même temps que l'on perçoit l'odeur agressive caractéristique des esters acryliques. La solution éthérée est, après ce traitement, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est un liquide mobile jaunâtre qui distille à

50° sous 20 mm. Il est neutre, ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et décolore l'eau de brome. Ce liquide est l'ester bromacrylique.

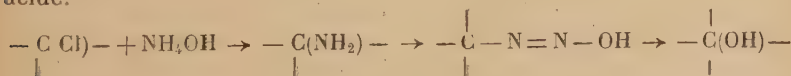
Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 44,35. — Calc. : 44,6.

Par agitation de ce dernier ester avec de l'alcool absolu, il se sépare immédiatement une résine bromée, blanchâtre, thermoplastique, soluble dans l'acétone et l'ester bromacrylique lui-même, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool. Elle se décompose au-dessus de 120° après ramollissement.

Du fait de l'extrême sensibilité de l'ester bromocétoparaconique à l'action des agents d'hydrolyse, il est donc indispensable pour obtenir l'ester bromocétoparaconique lui-même en vue d'opérations chimiques ultérieures, d'exclure tout lavage de sa solution étherée avec des solutions alcalines, même diluées, pour éliminer l'excès de brome qu'il pourrait contenir et de pratiquer, à cet effet, un simple entraînement par un courant d'air et des lavages prolongés à l'eau.

3° *Action de la potasse caustique à 33 o/o* — On verse, par fractions et à 0°, une solution aqueuse de potasse à 33 o/o (275 g. 1/2 mol. + 10 o/o d'excès) sur l'ester bromé (1/2 mol.). Il se précipite de l'oxalate de potassium qu'on essore. Le filtrat est extrait à l'éther et par évaporation de la solution étherée, on recueille un liquide visqueux (80 g.) contenant du brome, à odeur agressive d'ester acrylique halogéné. Ce liquide, qui s'est polymérisé en 24 heures, est vraisemblablement l'ester bromacrylique. On pouvait, en fait, prévoir la coupure oxalique, mais nous pensions, par ce traitement plus énergique que le précédent, éliminer l'atome de brome dans la molécule, avec formation d'acide propiolique. Cet atome d'halogène est très solidement fixé à la chaîne carbonée (1) et nous ne sommes pas encore parvenu à dégrader l'ester bromacrylique.

4° *Action de l'ammoniaque*. — Nous avons pensé alors à traiter l'ester bromocétoparaconique par l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique, afin de fixer sur le carbone 3 un groupe NH_2 , substituable en groupe OH par traitement au nitrite de sodium en milieu acide.



En fait, par action de l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique sur l'ester bromocétoparaconique, ou sur sa solution étherée, il se sépare, instantanément et *quantitativement*, de l'oxalate d'ammo-

(1) WAGNER-TOLLENS, *Ber. d. chem. Gesells.*, 171, 340.

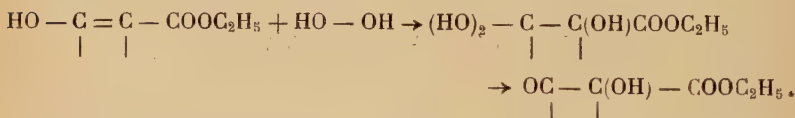
nium qu'on essore. Dans le filtrat, il se dépose une huile jaunâtre qui distille à 60° sous 20 mm et qui est l'ester bromacrylique. L'essai a été effectué de la même manière que les précédents, en versant une solution d'ammoniaque sur la solution de l'ester bromocétoparaconique.

CHAPITRE II

SUBSTITUTION DIRECTE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE PAR UN GROUPEMENT HYDROXYLE

L'hydrolyse des esters halogéno-cétoparaconiques n'ayant pas donné les résultats escomptés pour la préparation de l'acide hydroxytétronique, nous avons cherché à fixer directement un groupe hydroxyle sur la double liaison de cet ester.

1° *Action de l'eau oxygénée.* — Réaction théorique :

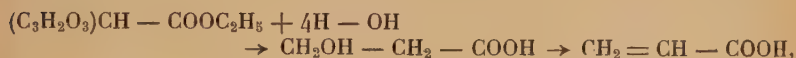


a) *Eau oxygénée diluée.* — On emploie l'eau oxygénée à 110 volumes diluée à dix fois son volume. On verse par fractions 400 cm³ de cette solution sur l'ester cétoparaconique (1/2 mol. 86 g.) et on chauffe le mélange au bain-marie pendant une demi-heure. On observe la dissolution progressive du solide initial. Par refroidissement, toute la masse s'est prise en un gâteau solide que l'on essore et qui est constitué par l'ester cétoparaconique. Donc, l'eau oxygénée diluée n'a aucune action sur l'ester cétoparaconique.

b) *Eau oxygénée à 110 volumes.* — On verse par fractions, et en agitant, 400 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes sur 1/2 molécule d'ester cétoparaconique. On n'observe pas d'élévation sensible de température. On chauffe quelques minutes au bain-marie. La décomposition de l'eau oxygénée s'accélère avec formation d'une mousse abondante. La solution est ramenée et maintenue à température ordinaire jusqu'à ce que la réaction se soit calmée. On chauffe ensuite de nouveau vingt minutes au bain-marie. Par épuisement à l'éther de la solution homogène obtenue, on recueille un liquide mobile. Ce liquide est distillé une première fois à la pression ordinaire. La température s'élève progressivement jusqu'à 110° puis entre 115 et 120°, il se produit un vif bouillonnement dans le ballon et le récepteur se remplit de fumées blanches. On distille à nouveau le

distillat sous pression réduite (26-27 mm.) et on observe un palier à 58°. Le distillat est très acide au bicarbonate et décolore l'eau de brome. Refroidi par le chlorure de méthyle, il cristallise et fond ensuite à 11-12°. C'est l'*acide acrylique*.

Par fixation de quatre molécules d'eau, l'eau oxygénée hydrolyse l'ester cétoparaconique avec séparation d'acide oxalique d'une part, et d'acide hydracrylique d'autre part, ce dernier se déshydratant sous l'effet de la chaleur, au cours de la distillation, en donnant l'acide acrylique.



2° *Action de l'hypochlorite de sodium*. — On verse par fractions, et en agitant, deux molécules d'hypochlorite de sodium à 56° chlorométriques, sur une molécule d'ester cétoparaconique. La réaction est fortement exothermique. Il se sépare presque immédiatement une masse granuleuse blanche, thermoplastique, chlorée, analogue à la résine bromée décrite plus haut (page 238) et que nous devons considérer comme un produit de polymérisation de l'ester chloracrylique. L'hypochlorite de sodium a donc réagi sur l'ester cétoparaconique en fixant, à l'inverse de ce que nous espérions, un atome de chlore sur le carbone voisin du carboxyle ; le groupement $-\text{ONa}$ s'est porté sur le carbone 2 et la coupure acide s'est produite, avec séparation d'acide oxalique d'une part, et d'ester chloracrylique d'autre part, qui se polymérise spontanément.

Nous avons pensé que la soude libérée favorisait la coupure acide et, pour supprimer cet inconvénient, nous avons fait réagir l'acide hypochloreux libéré dans le milieu même de la réaction.

3° *Action de l'acide hypochloreux*. — On dissout 17,2 g. (1/10 de mol.) d'ester cétoparaconique dans 100 cm³ d'acide acétique et on verse, au moyen d'une ampoule à brome, très lentement (1 goutte toutes les 5 secondes), l'hypochlorite de sodium (42,5 g.) à 28° chlorométriques dans la solution, en agitant constamment. Quand tout l'hypochlorite est introduit, on abandonne la solution pendant quelques heures, puis on l'évapore au bain d'eau sous vide pour éliminer l'acide acétique. Le résidu est constitué par un solide qu'on lave à l'eau plusieurs fois, puis à l'éther. Les liquides de lavages sont réunis. La solution éthérée abandonne par distillation 3 g. d'ester cétoparaconique, non entré en réaction. Le solide résiduaire est constitué par une matière résineuse chlorée, analogue à celle que nous avons obtenue dans l'essai précédent. Donc l'action de l'acide hypochloreux sur l'ester cétoparaconique, provoque la coupure acide, de la même manière que l'hypochlorite de sodium.

CONCLUSION. — Du fait de la grande sensibilité du cycle lactonique, sensibilité accrue par l'introduction au carbone d'un atome d'halogène, nous n'avons pas réussi à remplacer l'hydrogène du carbone par un groupement hydroxyle.

MÉTHODE B

Introduction d'un groupement hydroxyle sur la molécule d'une halogénocétolactone. — Nous nous sommes proposé de décarboxyler l'ester halogéno-cétoparaconique en halogénocétolactone dont on pouvait penser, en effet, que le cycle serait plus résistant aux alcalis, le complexe β -cétonique ayant disparu, puis à traiter par les différents agents d'hydrolyse l'halogéno-cétolactone obtenue.

I. — HALOGENO-CÉTOLACTONES. — 1° *Bromocétolactone.* ($C_3H_2O_3$)CH — Br. — Sous l'action prolongée de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, l'ester bromocétoparaconique perd une molécule de gaz carbonique, de la même manière que l'ester cétoparaconique lui-même.

On dissout 125 g. (1/2 mol.) d'ester bromé dans 250 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. La solution obtenue est portée et maintenue à l'ébullition douce à reflux pendant deux heures. Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à eau. On recueille 11,5 l. de gaz carbonique, ce qui correspond approximativement à la quantité théorique. Si l'on prolonge la durée de l'ébullition, on recueille un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, provenant de la décomposition du composé formé. La solution finale est épuisée à l'éther, et la solution étherée séchée sur sulfate de sodium est distillée. Le résidu est un liquide visqueux, rouge orangé, à odeur de caramel, qui cristallise par refroidissement en cristaux en forme de fer de lance. Ces cristaux sont très acides au bicarbonate de potassium et on peut en doser l'acidité avec une solution de soude (N/10). La solution alcoolique du solide donne une forte coloration avec le perchlorure de fer. Il est très soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool.

Fusion pâteuse à 88°; fusion franche à 90°; par projection sur le bain de mercure, il fond à 51°.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 44,45. — Calc. pour $C_4H_3O_3Br$: 44,69.

Titrimétrie : Tr. (NaOH N \times 0,678) : M = 179. — Calc. : M = 180.

Chlorocétolactone ($C_3H_2O_3$)CH — Cl. — L'ester chlorocétoparaconique se décarboxyle de la même manière que l'ester bromé, dans les mêmes conditions opératoires, et en utilisant les mêmes proportions. La chlorocétolactone obtenue se présente sous forme de beaux cristaux qui, après recristallisation dans l'eau, fondent à 80°

par projection sur le bain de mercure. Elle est très acide au bicarbonate de potassium et sa solution alcoolique est fortement colorée par le perchlorure de fer.

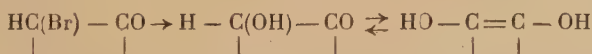
Dosage de chlore : Tr. 0/0 : Cl, 26,17. — Calc. : 26,4 pour $C_4H_3O_3Cl$.

Titrimétrie : Tr. : M = 136. — Calc. : M = 134,5.

II. — ESSAIS D'HYDROLYSE DES HALOGENO-CÉTOLACTONES. — Nous n'avons opéré que sur la chlorocétolactone, mais il est vraisemblable que les résultats obtenus soient les mêmes pour la bromocétolactone.

1° *Action de la potasse à 28 0/0*. — On dissout à la température ordinaire 72 g. (1/2 mol.) de chlorocétolactone dans 200 g. de potasse commerciale diluée à deux fois son volume. On n'observe qu'une faible élévation de température. La solution est abandonnée 2 heures à la température ordinaire, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique à 50 0/0. On épuise à l'éther la solution obtenue et la solution étherée séchée sur sulfate de sodium abandonne par distillation le produit initial, la chlorocétolactone. Donc, la potasse à 28 0/0 à la température ordinaire, n'a aucune action sur la chlorocétolactone.

2° *Action de la potasse à 56 0/0 à la température ordinaire*. — L. Wollf (1) prépare l'acide hydroxytétronique en traitant son ester bromhydrique par la potasse concentrée à froid, et en présence d'amalgame de sodium.



Nous avons essayé d'appliquer cette méthode, mais l'essai a été négatif. La potasse, employée dans ces conditions, n'a aucune action sur la chlorocétolactone. Le produit de départ, bien que présentant une certaine analogie avec le dérivé bromé de l'acide hydroxytétronique, en diffère par sa structure et ses propriétés. La lactone bromotétronique est neutre, alors que la bromocétolactone est acide et nous vérifions ainsi que les deux hydroxyles de l'acide hydroxytétronique ne sont pas identiques (2).

3° *Action de la potasse à 56 0/0 entre 30 et 50°*. — On dissout par petites portions (72 g. 1/2 mol.) la chlorocétolactone dans la potasse à 56 0/0 (1 mol.) en agitant; la température s'élève rapidement. Quand elle atteint 50°, on refroidit dans l'eau pour la ramener à 30°. On continue à ajouter la lactone à la solution, au fur et à mesure qu'elle s'y dissout. Quand 1/3 environ du solide a été introduit, et si on en ajoute une nouvelle quantité, il ne semble plus s'y dissoudre. La température redescend lentement à 30°.

(1) L. WOLLF, *Ann. der Chem.*, 1896, 291, 231.

(2) WAGNER-TOLLENS, *loc. cit.*

Quand tout le solide est introduit, on abandonne le mélange à la température ordinaire, pendant deux heures. On essore le solide non dissous; c'est un sel de potassium, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique à 50 o/o. La solution obtenue est épuisée à l'éther et on isole finalement un solide chloré, fondant en se décomposant aux environs de 150°; il est acide au bicarbonate et sa solution n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Le filtrat est lui-même acidifié et épuisé à l'éther. La solution étherée distillée, abandonne un liquide visqueux à odeur camphrée, contenant du chlore combiné et dont la solution alcoolique est colorée par le perchlorure de fer. Nous n'avons pas déterminé, jusqu'à présent, la constitution de ces deux composés.

CONCLUSION. — L'atome d'halogène relié au carbone 3 de la chlorocétolactone y est solidement fixé et on ne peut l'éliminer par la potasse concentrée, même à la température de 50°.

III. — A titre de vérification, nous avons cherché à fixer du brome sur la cétolactone, de manière à obtenir la bromocétolactone, par le même procédé qui conduit à l'ester bromocétoparaconique à partir de l'ester cétoparaconique.

On ajoute, goutte à goutte, et en agitant constamment, une molécule de brome (79 g. 26,3 cm³) dans une solution aqueuse contenant une molécule de cétolactone (100 g.). La solution initiale rougeâtre prend, en fin d'opération, une coloration plus foncée. Elle est épuisée à l'éther en plusieurs fois. La solution étherée est lavée à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de potassium, afin d'éliminer l'excès de brome. On observe une vive effervescence. Les eaux de lavage sont conservées. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Elle abandonne un liquide visqueux qui cristallise par refroidissement; il est parfaitement blanc après recristallisation dans l'eau. Ce solide est neutre au bicarbonate de potassium et contient du brome à l'état combiné.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 52,97. — Calc. pour C₄H₂O₃Br₂ : 60.
Cryoscopie (acide acétique) : Tr. : M, 150. — Calc. : 258.

La solution bicarbonatée provenant des lavages de la solution étherée est acidifiée par l'acide chlorhydrique à 50 o/o, puis épuisée à l'éther. La solution étherée, séchée sur sulfate de sodium, abandonne par évaporation un liquide acide, très visqueux.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 37,2. — Calc. pour C₄H₃O₃Br : 44,69.

CONCLUSION. — Le brome se fixe sur la cétolactone en donnant deux composés bromés, dont l'un est neutre et l'autre acide, mais nous n'avons pu, jusqu'à présent, obtenir la bromocétolactone par ce procédé.

CONCLUSIONS

Nous avons soumis à une étude chimique détaillée, l'ester céto-butylolactone-carboxylique (ester cétoparaconique) dont nous avons mis au point, d'autre part, la technique de préparation à partir de l'ester oxalacétique et nous avons étudié en particulier l'action, sur cet ester, des agents acides, alcalins et oxydants.

Si nous n'avons pu parvenir à préparer l'acide hydroxytétronique dont l'obtention constituait l'un des buts de nos recherches, nous avons enregistré un certain nombre de résultats intéressants que nous résumons ci-après : Sous l'action des acides, le groupe carboxéthyle s'élimine facilement, qu'il s'agisse de l'ester cétoparaconique lui-même ou de ses dérivés mono-halogénés, dont le cycle lactonique est conservé.

Sous l'action, au contraire, des alcalis, le cycle lactonique de l'ester cétoparaconique s'ouvre par une double hydrolyse simultanée, avec séparation d'acide oxalique. Dans les mêmes conditions, on n'observe pas de coupure oxalique dans le cas, soit de la cétolactone qui se forme par décarboxylation de l'ester cétoparaconique, soit de ses dérivés halogénés, par exemple la chlorocétolactone.

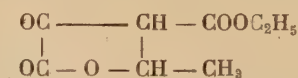
Par ailleurs, nous avons pu identifier à l'ester β -hydroxyméthyl-cétoparaconique, le deuxième produit qui avait été isolé par H. Gault et R. Durand, au cours de la condensation formaldéhyde-ester oxalacétique, condensation génératrice de l'ester cétoparaconique.

Nous avons étudié l'influence de divers facteurs sur l'équilibre qui s'établit entre ces deux esters et nous avons pu donner ainsi une méthode de préparation pour chacun d'entre eux.

SUR L'ESTER γ -MÉTHYL- α -CÉTOPARACONIQUE

Par R. DURAND

ESTER α -CÉTO- γ -MÉTHYL- γ -BUTYROLACTONE- γ -CARBOXYLIQUE



Dans les mêmes conditions expérimentales qui viennent d'être décrites pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, employé sous forme de solution aqueuse à 33 o/o se condense aisément avec l'énolate oxalacétique de potassium. Il se forme l'ester α -cétog- γ -méthyl-cétoparaconique.

Cette étude n'a pas été poursuivie au delà de l'obtention de cet ester.

SUR LES ESTERS γ -ALCOYL- α -CÉTOPARA CONIQUES A CHAÎNE LONGUE L'ESTER HEXYL-CÉTOPARA CONIQUE

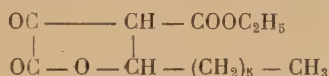
Par ROGER RITTER

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES ESTERS γ -ALCOYL-CÉTOPARA CONIQUES

Ces esters s'obtiennent par fixation directe d'un aldéhyde acyclique en milieu aqueux sur l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. L'énolate de potassium de l'ester oxalacétique est préparé suivant la technique indiquée par H. Gault ⁽¹⁾.

1. — CONDENSATION DE L'ESTER OXALACÉTIQUE AVEC L'ŒNANTHOL. PRÉPARATION DE L'ESTER γ -HEXYL-CÉTOPARA CONIQUE



La condensation de l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique avec l'œnanthol s'effectue selon un processus tout à fait analogue à celui de la condensation de l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique avec le formol ou avec le benzaldéhyde.

Malgré la faible solubilité de l'œnanthol dans l'eau (environ 9 o/o) la réaction peut se faire en milieu aqueux. D'autre part la suspension formée est nettement neutre pendant la durée de la condensation.

Mode opératoire. — On met en suspension 226 g. d'énolate oxalacétique de potassium (1 mol.) dans 800 cm³ d'eau, à la température ordinaire, de façon à obtenir une bouillie fluide. La bouillie ainsi préparée est agitée pendant huit à neuf heures, aux environs de 0°, avec 171 g. d'œnanthol fraîchement distillé (1,5 mol.). La seule modification visible que l'on observe au cours de la condensation est une disparition progressive de la coloration jaunâtre de l'énolate. Le produit solide final est constitué exclusivement par l'énolate de potassium de l'ester hexyl-cétoparaconique formé, que l'on essore et lave à l'alcool, puis à l'éther pour éliminer l'œnanthol qui n'a pas réagi.

(1) H. GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 295.

légèrement colorée, que nous n'avons pu faire cristalliser. Refroidie dans un mélange réfrigérant, elle durcit en donnant un vernis.

Essai II. — On agite pendant 5 à 6 heures une suspension de 113 g. d'énolate oxalacétique de potassium (1 mol.) dans 500 cm³ d'eau, avec 116 g. de citronellal (1,5 mol.), en refroidissant extérieurement avec un bain eau-glace. Il se forme un précipité volumineux, très léger. Après essorage, lavage à l'alcool et à l'éther, puis séchage à l'air, on recueille 40 g. de sel sec (F : 133-134°). Décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué, il se transforme en un produit pâteux que l'on reprend à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis séchée sur du sulfate de sodium, abandonne, après évaporation de l'éther au bain-marie, une huile qui se prend en masse par refroidissement. L'ester (diméthyl-4₂, 4₆ heptène-4₈ yl)-4, cétoparaconique ainsi obtenu est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole. C'est un solide blanc, facilement soluble dans les solvants organiques usuels, et fondant à 86°. Sa solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

En acidifiant les eaux de condensation, il se sépare une huile visqueuse (66 g.) qui ne cristallise pas.

Titrimétrie (KOH 0,178 N) : Tr. : M = 296. — Calc. : M = 296 pour C₁₆H₂₄O₅.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 64,72 ; H, 8,07. — Calc. : C, 64,86 ; H, 8,11.

L'étude chimique de cet ester a été provisoirement abandonnée.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DE L'ESTER γ -HEXYL-CÉTOPARACONIQUE

CHAPITRE I

1. — ACTION DES HALOGÈNES SUR L'ESTER γ -HEXYL-CÉTOPARACONIQUE. ESTERS γ -HEXYL-HALOGÉNO-CÉTOPARACONIQUES

Ces esters s'obtiennent facilement par substitution d'un atome d'halogène à l'hydrogène acide du complexe β -cétonique. La réaction s'effectue en milieu aqueux à la température ordinaire.

en évidence l'extrême sensibilité des esters halogéno-cétoparaconiques vis-à-vis des agents alcalins même faibles, par exemple les bicarbonates alcalins, sensibilité qui se traduit par l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide simultanée du complexe β -cétonique avec formation d'acide oxalique et des esters des acides éthyléniques α -halogénés correspondants.

N'ayant pu réussir à purifier l'ester hexyl-bromocétoparaconique nous avons dû renoncer à le caractériser par les méthodes analytiques habituelles. La constitution de cet ester nous a été confirmée par ses réactions avec les alcalis.

β) A partir de l'énolate de potassium de l'ester hexyl-cétoparaconique. — Nous avons également essayé de préparer l'ester hexyl-bromocétoparaconique à partir de l'énolate de potassium de l'ester hexyl-cétoparaconique. Mais ici encore, nous n'avons pu obtenir de résultats satisfaisants. La bromuration est, en effet, accompagnée d'une réaction de coupure du cycle lactonique avec formation d'oxalate de potassium et obtention d'un mélange d'ester hexyl-bromocétoparaconique, d'ester hexyl-cétoparaconique et d'ester hexyl- α -bromacrylique.

D'après la quantité d'acide oxalique trouvée dans les eaux de bromuration, on peut calculer que 40 o/o de l'ester hexyl-bromocétoparaconique ont été hydrolysés.

b) Chloruration de l'ester hexyl-cétoparaconique. — La chloruration de l'ester hexyl-cétoparaconique se fait dans les mêmes conditions que la bromuration, *en milieu aqueux*, par fixation du chlore sur la double liaison énoïque avec élimination consécutive d'acide chlorhydrique et formation de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique.

Mode opératoire. — On met en suspension aqueuse 128 g. d'ester hexyl-cétoparaconique (1 mol.) dans 1 000 cm³ d'eau (soit une partie d'ester pour huit d'eau), puis on fait passer un courant de chlore en agitant énergiquement. On peut suivre la marche de l'opération par la transformation progressive du solide en huile. Après avoir fait passer le courant de chlore pendant sept heures, c'est-à-dire après sursaturation de la solution, l'opération peut être considérée comme terminée. La solution qui est saturée de chlore, est colorée en jaune verdâtre. On chasse alors l'excès de chlore en faisant passer dans la solution un courant d'air jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Il suffit ensuite d'extraire l'huile chlorée à l'éther. Après lavage à l'eau pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique et de chlore, la solution étherée, séchée sur sulfate de sodium, est évaporée au bain-marie. On recueille 144 g. d'une huile visqueuse, légèrement colorée en jaune. Rendement 99 o/o. Cette huile ne donne pas de

coloration avec le perchlorure de fer. Ce n'est qu'au bout de deux semaines que l'on perçoit une légère coloration. Comme l'ester bromé, elle est indistillable même sous pression très réduite.

La chloruration de l'ester hexyl-cétoparaconique présente l'avantage sur la bromuration de donner directement un produit suffisamment pur pour qu'il puisse être analysé.

Dosage de chlore (produit brut) : Tr. o/o : Cl, 11,76. — Calc. 12,22.

Dérivé de la fonction cétone. — L'action de la phénylhydrazine ne conduit pas comme on pourrait s'y attendre, à la phénylhydrazone ou à la pyrazolone, mais détermine une coupure du cycle lactonique avec formation d'oxalylphénylhydrazine et d'ester hexyl- α -chloroacrylique (p. 264).

2. — ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS HEXYL-HALOGÉNO-CÉTOPARACONIQUES

Ester hexyl-chlorocétoparaconique.

A. Action de l'eau. — L'ester hexyl-chlorocétoparaconique, huile épaisse, est insoluble dans l'eau à la température ordinaire. A l'ébullition, il se produit une réaction d'hydrolyse assez complexe. On note, en effet, dans les produits de la réaction, la présence d'œnanthol, d'ester hexyl- α -chloroacrylique (et probablement d'ester hexylpropionique) et d'acide oxalique.

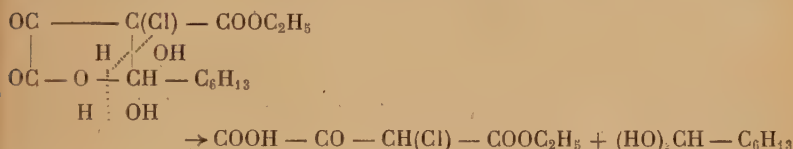
Mode opératoire. — On chauffe à l'ébullition pendant une vingtaine d'heures une suspension de 25 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique dans 200 cm³ d'eau. Il se produit une dissolution partielle de l'ester et on observe au cours de l'opération un dégagement très lent de gaz carbonique (100 cm³ en 23 heures). Après refroidissement, le liquide se sépare en deux couches. Dans la couche inférieure, aqueuse, neutralisée par de l'ammoniaque, on caractérise la présence d'acide oxalique et de l'ion Cl⁻.

La couche supérieure est constituée par une huile fluide (13 g.) à odeur d'œnanthol et qui renferme du chlore. La solution éthérée de cette huile est agitée avec une solution saturée de bicarbonate de potassium. De la couche bicarbonatée, dans laquelle on ne décèle pas la présence d'acide oxalique, il se sépare par acidification une huile acide (1,5 à 2 g.), très colorée, donnant avec le perchlorure de fer une légère coloration brune. La couche éthérée, après lavage à l'eau et séchage, abandonne, par évaporation du solvant, 10 g. d'une huile neutre que l'on distille sous 15 mm :

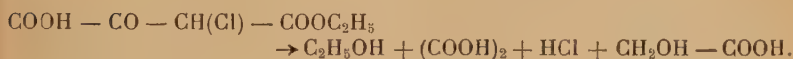
1. 48-52° : 2 g.	3. 120-132° : 6 g.	
2. 52-120° : 0,5 g.	Résidu et pertes : 1,5 g.	Total : 10 g.

La première fraction est constituée par de l'œnanthol dont elle a l'odeur caractéristique et que l'on caractérise par son oxime (F : 56-57°). Rendement : 20 o/o.

Pour expliquer la formation d'œnanthol, on peut admettre le mécanisme suivant :



et



L'action hydrolysante se porte d'abord sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhydique originel en déterminant l'ouverture du cycle lactonique avec formation du monoester monochloroxalacétique et en même temps la libération de l'aldéhyde primitif. Le monoester monochloroxalacétique ainsi formé est décomposé à son tour ⁽¹⁾ en alcool, acide oxalique et acide monochloracétique, lequel est hydrolysé en acide glycolique ⁽²⁾.

En redistillant les fractions 2 et 3 réunies, on recueille sous 14 mm :

1' 48-120° : 0,5 g.	3' 125-134° : 1,5 g.	
2' 120-125° : 3 g.	Résidu et pertes : 1 g.	Total : 6 g.

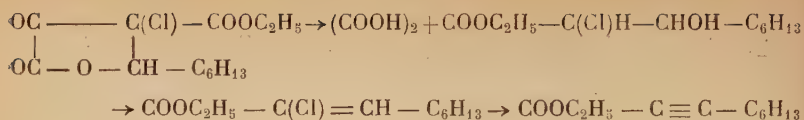
La fraction 3' est un liquide mobile, incolore, neutre, renfermant du chlore et décolorant instantanément l'eau de brome. Une détermination du poids moléculaire, par cryoscopie dans l'acide acétique (Tr. M = 174) nous a amené à admettre que ce liquide est l'ester hexyl-propiolique renfermant un peu d'ester hexyl- α -chloracrylique. Ces deux esters ont, en effet, un point d'ébullition très voisin : ester hexyl-propiolique : E₁₃ : 121-122° ⁽³⁾, ester hexyl- α -chloracrylique : E₁₃ : 127-130°.

La formation d'ester hexyl- α -chloracrylique et, respectivement, d'ester hexyl-propiolique, peut s'expliquer par le mécanisme suivant :

⁽¹⁾ PERATONER, *Gaz. Chim. Ital.*, 22, II, 38.

⁽²⁾ BUCHANAN, *Ber. d. chem. Gesells.*, 4, 340. — THOMSON, *Ann. der Chem.*, 200, 75.

⁽³⁾ Ch. MOUREU, *Ann. de Chim. et Phys.*, (8), 7, 558.



B. Action des agents d'hydrolyse alcalins. — Comme nous l'avons déjà fait remarquer (p. 250), les esters halogéno-cétoparaconiques sont très sensibles à l'action des agents d'hydrolyse alcalins, même les plus faibles. Le cycle céto lactonique de ces esters s'ouvre avec une extrême facilité, par une double réaction d'hydrolyse, avec formation d'acide oxalique et d'acides-alcools dont la déshydratation spontanée conduit aux acides α -halogéno-éthyléniques correspondants, dans lesquels l'atome d'halogène est remarquablement stable vis-à-vis des alcalis. Il nous a paru intéressant de soumettre ces esters à une étude méthodique relative à leur comportement vis-à-vis de solutions de potasse à des concentrations et à des températures différentes. Lorsqu'on ne prolonge pas la durée de chauffage au delà de quelques heures (par exemple six heures), le produit final recueilli renferme encore des quantités appréciables d'halogène. Ce n'est qu'en soumettant les solutions alcalines de ces acides α -halogénoéthyléniques à une ébullition prolongée, que nous avons réussi à éliminer intégralement l'halogène et à obtenir les acides cétoniques correspondants (p. 257).

1. Action du bicarbonate de potassium. — Le bicarbonate de potassium se comporte ici comme une base. Il détermine l'ouverture du cycle lactonique avec formation d'acide oxalique et d'ester *hexyl-chloracrylique*. Cet ester n'a pas encore été décrit à notre connaissance.

Mode opératoire. — On agite énergiquement pendant trois heures une solution de 100 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique (1 mol.) dans 200 cm³ d'éther, avec 450 g. d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (3 mol.), puis on décante les deux couches. La couche éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, on recueille 73 g. d'une huile fluide, faiblement colorée que l'on distille sous vide (13 mm.):

1. 110-127° : 2 g.	3. 130-132° : 3 g.	
2. 127-130° : 21 g.	Résidu et pertes : 5 g.	Total : 31 g.

La distillation est accompagnée d'une décomposition partielle que l'on peut attribuer à une petite quantité d'ester hexyl-chlorocétoparaconique non entré en réaction.

La deuxième fraction de la distillation est un liquide mobile, incolore, qui décolore instantanément l'eau de brome en milieu aqueux,

et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Abandonné à lui-même, ce produit perd spontanément, au bout de quelques jours, de l'acide chlorhydrique, même à l'abri de la lumière.

Les eaux bicarbonatées, acidifiées avec de l'acide acétique, ont donné avec le chlorure de calcium, un précipité d'oxalate de calcium en quantité correspondant à 88 o/o d'ester hexyl- α -chloracrylique.

Cryoscopie (Acide acétique) : Tr. : M, 224. — Calc. : 218,5 pour $C_{11}H_{19}O_2Cl$.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 16,02. — Calc. : 16,24.

2. *Action de l'ammoniaque*. — Cette réaction est identique à celle du bicarbonate de potassium. Elle conduit également et plus facilement encore qu'avec le bicarbonate, à l'ester hexyl α -chloracrylique.

Mode opératoire. — On agite une solution de 50 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique dans 100 cm³ d'éther, avec 45 g. d'ammoniaque à environ 17 o/o (2,5 mol.). La réaction étant exothermique, on refroidit extérieurement par un courant d'eau. Il se produit une précipitation instantanée d'oxalate d'ammonium neutre (22 g.) que l'on essore et lave à l'éther. La solution éthérée est décantée de la couche aqueuse du filtrat, lavée à l'eau, séchée puis évaporée. On recueille 36 g. d'un liquide mobile que l'on distille sous vide (14 mm.) :

1. 110-128° : 4,5 g.	3. 130-132° : 1 g.	
2. 128-130° : 20 g.	Résidu et pertes : 1,5 g.	Total : 27 g.

Cette distillation s'est effectuée sans la moindre décomposition. La deuxième fraction est un liquide incolore, neutre au bicarbonate, décolorant instantanément l'eau de brome. Son point d'ébullition correspond à celui de l'ester hexyl- α -chloracrylique obtenu dans l'essai précédent. Rendement : 96 o/o.

3. *Action de la potasse caustique à 20 0/0, à 90°*. — L'action de la potasse caustique à 20 o/o à la température du bain-marie conduit à l'acide hexyl- α -chloracrylique (chloro-2 nonène-2 oïque), par le même mécanisme qui vient d'être décrit pour l'obtention de l'ester de cet acide. L'acide hexyl- α -chloracrylique, comme son ester éthylique, n'a pas encore été décrit dans la littérature.

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie, en agitant, pendant deux à trois heures un mélange de 50 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 40 g. de potasse caustique (4 mol.) en solution aqueuse à 20 o/o. L'ester hexyl-chlorocétoparaconique se dissout progressivement. La solution finale, homogène, est acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 50 o/o. Il se sépare une huile que l'on reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau,

séchée et évaporée. On recueille 32 g. d'un liquide qui, distillé sous pression réduite (20 mm.), donne les fractions suivantes :

1. 150-167° :	5 g.	168-172° :	3 g.	
2. 167-168° :	22 g.	Résidu et pertes :	2 g.	Total : 32 g.

La distillation s'effectue sans aucune décomposition. La deuxième fraction est un liquide mobile, incolore, acide au bicarbonate, qui décolore instantanément l'eau de brome, mais ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Comme son ester éthylique (p. 255), il perd au bout de quelque temps de l'acide chlorhydrique. Rendement : 98 o/o.

Titrimétrie (KOH 0,178 N) : Tr. : M, 192,5. — Calc. : 190 pour $C_9H_{15}O_2Cl$.
Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 18,65. — Calc. 18,63.

Les eaux chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'acide hexyl- α -chloracrylique formé.

4. Action de la potasse caustique à 33 0/0, à 0°. — L'action hydrolysante d'une solution concentrée de potasse caustique aux environs de 0° est identique à celle du bicarbonate ou de l'ammoniaque. Elle donne également naissance à l'ester hexyl- α -chloracrylique.

Mode opératoire. — On verse par petites portions, en agitant, une solution de 20 g. de potasse caustique (4 mol.) dans 40 cm³ d'eau dans 25 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique (1 mol.), en refroidissant extérieurement par un mélange réfrigérant (eau-glace-sel). Il se forme un précipité qui se redissout par la suite. On continue d'agiter pendant quatre heures, puis on abandonne ensuite le mélange à la température ordinaire. Il se sépare en deux couches. La couche supérieure, huileuse, est reprise à l'éther. La solution éthérée, après lavage à l'eau, séchage, puis évaporation de l'éther, abandonne 16,5 g. d'un liquide mobile, légèrement coloré, que l'on distille sous vide (18 mm.) :

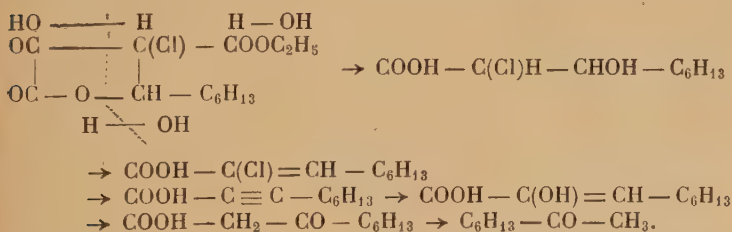
1. 120-135° :	1 g.	3. 139-145° :	2,5 g.	
2. 135-139° :	10,5 g.	Résidu et pertes :	2 g.	Total : 16 g.

La deuxième fraction est un liquide mobile, légèrement coloré, neutre, ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer. Ce liquide renferme du chlore et décolore l'eau de brome. Il ne peut s'agir que de l'ester hexyl- α -chloracrylique (p. 254).

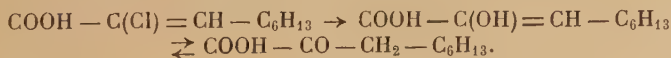
De la couche alcaline, dans laquelle nous avons identifié l'ion chlore et l'acide oxalique, nous avons extrait, après acidification avec l'acide chlorhydrique, 0,5 g. d'une huile acide, renfermant du chlore et ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer.

5. *Action de la potasse caustique à 33 0/0, en grand excès, à 110°.* — Lorsqu'on soumet l'ester hexyl-chlorocétoparaconique à une hydrolyse alcaline profonde, le produit final obtenu ne renferme plus de chlore. C'est un acide α -cétonique : l'*acide hexylpyruvique*. Pour expliquer la formation de cet acide, on peut admettre deux hypothèses dont l'une est basée sur la formation intermédiaire d'acide hexyl-propiolique et l'autre sur la substitution d'un groupement hydroxyle à l'atome d'halogène qui se trouve en position α dans l'acide hexyl- α -chloracrylique :

a) Formation intermédiaire d'acide hexyl-propiolique à partir de l'acide hexyl- α -chloracrylique par élimination d'une molécule d'hydracide, puis fixation d'une molécule d'eau sur la liaison éthylénique. Moureu et Delange ont montré ⁽¹⁾ que l'acide hexylpropiolique s'hydrate avec une grande facilité. Le groupement hydroxyle de l'eau se fixerait, d'après eux, sur l'atome de carbone en β et non en α par rapport au groupe carboxyle, avec formation de l'acide β -cétonique correspondant, lequel se dédouble sous l'action de solutions alcalines aqueuses, en gaz carbonique et en méthyl-hexyl-cétone. Comme nous n'avons jamais pu déceler la présence de méthyl-hexyl-cétone, nous pouvons déjà préciser que le produit acide que nous avons obtenu n'est pas β -cétonique. Le produit en question ne donne d'ailleurs aucune coloration avec le perchlorure de fer.



b) Substitution d'un groupement hydroxyle à l'atome d'halogène α de l'acide hexyl- α -chloroacrylique formé par l'ouverture du cycle lactonique de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique :



C'est ce mécanisme qui nous paraît le plus propre à expliquer la formation d'acide hexyl-pyruvique. Il est à noter que, dans des conditions d'hydrolyse analogues, l'ester *phényl*-halogénocétoparaconique (p. 305) conduit à l'acétophénone.

⁽¹⁾ Ch. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 29, p. 656.

Dans les essais que nous allons décrire, nous avons fait varier la proportion de potasse par rapport au produit mis en œuvre, ainsi que la durée de chauffage. Dans les essais 1 et 2 nous avons pris comme produit de départ l'ester hexyl-chlorocétoparaconique, dans l'essai 3 l'acide et l'ester hexyl- α -chloroacrylique. Le produit final obtenu est le même dans les trois cas.

Essai 1 (20 mol. KOH pour 1 mol. d'ester hexyl chlorocétoparaconique). — Nous avons chauffé à l'ébullition pendant 9 à 10 heures un mélange de 100 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 380 g. de potasse caustique (20 mol.) dans 760 cm³ d'eau (solution à 33 o/o). La solution finale, parfaitement homogène, est épuisée à l'éther. L'extrait éthéré, après lavage à l'eau, séchage et évaporation, abandonne une quantité négligeable d'un résidu liquide. La liqueur aqueuse alcaline est acidifiée par de l'acide chlorhydrique étendu. Il se sépare une huile acide, colorée, qui cristallise partiellement en formant une sorte de bouillie cristalline, ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer et ne renfermant plus de chlore. Les cristaux sont séparés de l'huile par essorage et lavage à l'éther de pétrole. Après recristallisation dans ce solvant, ils fondent à 67-68°. Nous avons ainsi recueilli 15 g. de produit solide dont nous donnons toutes les caractéristiques à la fin de l'essai 3. Rendement : 25 o/o.

(Les rendements indiqués dans les trois essais concernent uniquement le produit solide : ce sont les rendements de transformation rapportés au poids des matières mises en œuvre).

Essai 2 (12 mol. KOH pour 1 mol. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique). — Dans cet essai nous avons diminué l'excès de potasse caustique et doublé la durée de chauffage.

On chauffe à l'ébullition pendant 20 heures un mélange de 50 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 125 g. de potasse caustique (12 mol.) dans 250 cm³ d'eau. La liqueur finale est homogène; on la traite comme dans l'essai précédent. On recueille uniquement une huile acide (25 g.) partiellement cristallisée, qui ne renferme plus de chlore et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Les cristaux essorés et recristallisés dans l'éther de pétrole fondent à 67-68°. Le filtrat, huileux, laisse déposer à la longue de nouveaux cristaux.

Essai 3. — a) Action de la potasse caustique à 25 0/0 sur l'acide hexyl- α -chloroacrylique. — Un mélange de 22 g. d'acide hexyl-chloroacrylique (1 mol.) et 90 g. de potasse caustique (14 mol.) dans 200 cm³ d'eau (solution à 25 o/o) est chauffé à l'ébullition pendant

70 heures. De la liqueur alcaline, parfaitement homogène, on extrait par acidification avec de l'acide chlorhydrique, 14 g. d'une huile acide colorée, partiellement cristallisée, exempte de chlore, et ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer. Au lieu d'essorer directement les cristaux, nous avons repris la bouillie cristalline à l'éther de pétrole, en chauffant légèrement au bain-marie. Au refroidissement, il se sépare de belles paillettes brillantes qui sont essorées et lavées à l'éther de pétrole. Le filtrat, après évaporation du solvant à l'air, abandonne au bout de quelques jours de nouveaux cristaux. Nous avons obtenu au total 6 g. de produit solide (F. : 67-68°) que l'analyse nous permet de considérer comme de l'acide hexylpyruvique presque pur (voir p. 260). Rendement : 30 o/o.

b) Action de la potasse caustique (8 mol.) à 15 0/0 sur l'ester hexyl- α -chloracrylique. — On porte à l'ébullition un mélange de 25 g. d'ester hexyl- α -chloracrylique (1 mol.) et de 52 g. de potasse caustique (8 mol.) en solution dans 250 cm³ d'eau et on maintient à l'ébullition pendant 55 à 60 heures. La solution homogène obtenue est acidifiée par l'acide chlorhydrique à 50 o/o. Le mélange huile-solide qui se sépare a été repris dans cet essai par l'éther de pétrole. La solution se sépare en trois couches que nous examinerons successivement :

1. *Couche supérieure* (éther de pétrole) : au bout de quelque temps, elle laisse déposer de très belles aiguilles blanches brillantes que l'on essore : F. : 67-68° (acide hexylpyruvique). Après évaporation du solvant, le résidu huileux abandonne encore quelques cristaux qu'on ajoute aux premiers.

2. *Couche intermédiaire.* — C'est une huile colorée dans laquelle se forme un dépôt cristallin identique à celui de la couche supérieure. Après essorage des cristaux, le filtrat huileux est repris à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée, puis évaporée. On recueille une huile qui cristallise partiellement.

3. *Couche inférieure* (aqueuse chlorhydrique) : en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther, nous avons pu extraire de cette couche 2 g. de produit solide (F. : 67-68°).

Nous avons, au total, recueilli 7 g. d'un produit solide acide que nous avons identifié avec l'acide hexyl-pyruvique. Rendement : 35 o/o.

Nous avons essayé de distiller la bouillie cristalline obtenue dans ces différents essais, en vue d'une séparation plus complète de l'acide hexyl-pyruvique. En distillant dans le vide de la trompe à eau, il se produit une décomposition intense ; nous avons recueilli une frac-

tion passant entre 170 et 200° sous 18 mm. et qui se prend en masse au refroidissement. Le produit qui passe au-dessus de 190° cristallise déjà dans le tube latéral du ballon à distiller et l'obture.

La distillation dans l'appareil à distillation moléculaire de Raoul et Meunier nous a donné les résultats suivants : palier vers 80-85° pour une pression de 20-25 baryes. Le distillat cristallise sur le condenseur. Les cristaux recueillis sont imprégnés d'une huile incolore (plus de cristaux que d'huile). La distillation est excessivement lente.

Espérant obtenir un solide exempt d'huile nous avons redistillé le distillat, mais le résultat a été le même. Une détermination de poids moléculaire, par acidimétrie, de ce solide imprégné d'huile nous a donné $M = 180$; calc. 172 pour $C_9H_{16}O_3$. Poids moléculaire du mélange non distillé : 197.

Caractérisation et propriétés du produit solide obtenu. — C'est un acide faisant effervescence avec les bicarbonates alcalins. Il est facilement titrable par des solutions d'alcalis. Il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer, ne renferme plus de chlore et ne décolore pas l'eau de brome. Très soluble à froid dans les solvants organiques usuels, peu soluble dans l'éther de pétrole, il peut être recristallisé dans ce dernier solvant ou dans l'eau bouillante.

Chauffé en présence d'acide sulfurique concentré, il perd de l'oxyde de carbone, lequel a été identifié par les vapeurs violettes abondantes qui se dégagent lorsqu'on le fait passer sur de l'anhydride iodique vers 100°.

Réactions colorées. — En ajoutant à une solution du produit dans de la potasse quelques gouttes d'une solution fraîche et assez concentrée de nitroprussiate de sodium, il se produit immédiatement une belle coloration rouge sang qui vire aussitôt au rouge orange stable. L'addition de quelques gouttes d'acide acétique à cette solution colorée produit au bout d'un temps assez long, un virage vers le bleu qui devient très net au bout de deux ou trois jours. (Formation d'un dépôt bleu).

Titrimétrie (KOH 0,178 N) : Tr. M, 172,4. — Calc. : 172,1 pour $C_9H_{16}O_3$.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 62,60 ; H, 9,18. — Calc. : C, 62,75 ; H, 9,37.

Malgré la divergence que nous avons relevée entre le point de fusion du produit que nous avons obtenu (F : 67-68°) et ceux qui ont été indiqués par Smedley ⁽¹⁾ (F : 105-106°) d'une part, et Adickes ⁽²⁾

(1) J. SMEDLEY-MACLEAN et PEARCE, *Biochem. Journal*, 1934, 28, 493.

(2) F. ADICKES et G. ANDRESEN, *Ann. der Chem.*, 1943, 255, 41-56.

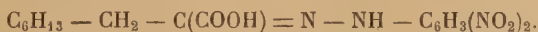
(F : 43-44°) d'autre part, nous sommes amené à admettre, en nous basant sur nos déterminations analytiques, que ce produit acide est bien l'acide hexyl-pyruvique $C_6H_{13}-CH_2-CO-COOH$ ($C_9H_{16}O_3$).

Dérivés de la fonction cétone. — *p-Nitrophénylhydrazone* : $C_6H_{13}-CH_2-C(COOH)=N-NH-C_6H_4NO_2$. — On dissout dans un peu d'alcool 0,4 g. d'acide hexyl-pyruvique, et on ajoute à cette solution 0,72 g. de *p*-nitrophénylhydrazine dissoute dans de l'acide acétique à 40 o/o. Au bout d'une heure, il se forme un précipité bien cristallisé que l'on essore, lave à l'acide acétique dilué et à l'eau. Recristallisé dans l'alcool à 50 o/o, ce dérivé (cristaux jaunâtres) fond à 152-153° et à 131° par projection sur le mercure. Il est soluble dans des solutions diluées de carbonate de potassium.

Dosage d'azote (Méthode Dumas) : Tr. o/o : N, 13,14. — Calc. : 13,68 pour $C_{15}H_{21}O_4N_3$.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 58,31 ; H, 7,05. — Calc. : C, 58,63 ; H, 6,84.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone :

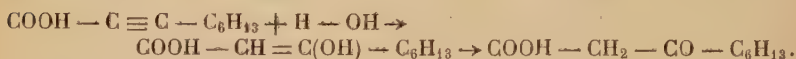


On dissout séparément 0,825 g. d'acide hexyl-pyruvique et 1 g. de 2-4-dinitrophénylhydrazine dans de l'acide acétique à 75 o/o, puis on mélange les deux solutions. Au bout de quelques heures, il se forme un précipité spongieux que l'on essore le lendemain et lave à l'acide acétique dilué. Le précipité s'agglomère sur le filtre en formant une masse compacte, fibreuse, imperméable, très soluble à froid dans l'alcool absolu, l'éther, le benzène, le chloroforme, etc., insoluble dans l'éther de pétrole, même à chaud. Nous avons recristallisé le produit dans de l'alcool à 50 o/o. Il se présente sous forme de minuscules aiguilles jaunes, très adhérentes, qui s'agglomèrent sur le filtre en donnant de nouveau cette même masse fibreuse que nous avons séchée une nuit dans le dessiccateur sous vide, et reprise le lendemain par le benzène. Après évaporation à l'air de la solution benzénique, le résidu cristallin (aiguilles) a été finement pulvérisé, abandonné pendant une journée à l'air, puis dans le dessiccateur sous vide, et analysé. F : 122-123° (J. Smedley indique 129°).

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 15,5. — Calc. : 15,9 pour $C_{15}H_{20}O_6N_4$.

6. Action de la potasse alcoolique, à 85°. — L'action hydrolysante de la potasse alcoolique à chaud sur l'ester hexyl-chlorocétoparaconique conduit soit à l'acide hexyl- α -chloroacrylique, soit par une hydrolyse plus profonde, à un produit liquide acide, qui ne renferme

plus de chlore. Nous avons essayé de caractériser cet acide par son ester éthylique. Nos déterminations analytiques et certaines propriétés de cet ester nous portent à croire que cet ester est l'*ester heptylyl-acétique*. Le mécanisme de la formation possible de l'acide heptylyl-acétique ayant déjà été décrit (p. 257), il faut revenir à l'hypothèse de la formation intermédiaire d'acide hexyl-propiolique :



L'acide heptylylacétique $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ a été isolé par Moureu et Delange ⁽¹⁾ et identifié par son ester éthylique.

Comme nos nombreuses tentatives de caractérisation de la fonction cétone ont échoué, nous nous contenterons de signaler les résultats obtenus dans les essais que nous allons décrire, en faisant toutes réserves quant à la constitution du produit formé. Pour des raisons indépendantes de notre volonté, nous avons dû renoncer pour l'instant à approfondir la question. Ici encore, on peut prendre comme produit de départ indifféremment l'ester hexyl-chlorocétoparaconique ou bien l'ester ou, respectivement, l'acide hexyl- α -chloracrylique.

Essai 1. — Action de la potasse alcoolique à 20 0/0, à 85° sur l'ester hexyl-chlorocétoparaconique. — On verse dans 60 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique une solution hydro-alcoolique (1 p. d'eau pour 8 p. d'alcool) de 120 g. de potasse caustique (10 mol.). Il se forme immédiatement un précipité d'oxalate de potassium. On agite le mélange pendant une demi-heure puis essore le sel et lave avec un peu d'alcool. On porte ensuite le filtrat alcoolique à l'ébullition et on maintient à cette température (85° environ) pendant 14 à 15 heures. Après refroidissement, la liqueur alcaline alcoolique est additionnée d'eau et l'alcool évaporé au bain-marie dans le vide. La solution résiduaire est parfaitement homogène. Pour s'assurer qu'elle ne renferme pas de produit neutre en solution, on l'épuise à l'éther. La solution étherée, lavée, séchée et évaporée, ne laisse qu'une quantité insignifiante d'un résidu liquide.

La liqueur alcaline aqueuse épuisée à l'éther est alors acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 50 o/o. Il se sépare une huile que l'on reprend à l'éther. On recueille ainsi 34 g. d'une huile acide que nous n'avons pu faire cristalliser. Cette huile ne renferme plus de chlore et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Nous avons essayé de la distiller dans le vide ordinaire : le produit passe entre 160 et 210° en se décomposant. Aucun fractionnement n'a été possible, même après redistillation du distillat. Par distillation moléculaire

⁽¹⁾ CH. MOUREU et R. DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 29, 656-677.

(appareil de Raoul et Meunier), le produit distille sans décomposition (p : 28-30 baryes, palier vers 85°). La distillation a duré plusieurs heures. Le résidu de la distillation est une huile épaisse. Le distillat est une huile faiblement colorée qui est acide, ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et décolore instantanément l'eau de brome. Cette huile ne cristallise pas aux basses températures.

Titrimétrie : Tr. : M, 194. — Calc. : 172,4 pour $C_9H_{16}O_3$.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 63,90 ; H, 9,91. — Calc. : C, 62,75 ; H, 9,87.

Ester éthylique. — Nous avons estérifié l'huile acide obtenue dans l'essai que nous venons de décrire en saturant sa solution alcoolique par de l'acide chlorhydrique gazeux. L'ester formé distille sous 17 mm à 135-137° (légère décomposition pendant toute la distillation). C'est une huile mobile, faiblement colorée, neutre au bicarbonate de potassium, qui donne avec le perchlorure de fer une coloration brune, et décolore instantanément l'eau de brome.

Cryoscopie (acide acétique) : Tr. : M, 208. — Calc. : 200 pour $C_{11}H_{20}O_3$.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 64,37 ; H, 10,30. — Calc. : C, 66,00 ; H, 10,00.

Point d'ébullition de l'ester heptylfacétique indiqué par Moureu et Delange : E_{10} : 126-127° ; E_{13} : 132-133°.

Essai 2. — Action de la potasse alcoolique à 25 0/0 sur l'acide hexyl- α chloracrylique. — On chauffe à l'ébullition pendant 30 heures un mélange de 100 g. d'acide hexyl- α -chloracrylique (1 mol.) et de 250 g. de potasse caustique (8 mol.) dans 900 cm³ d'alcool absolu. La potasse se dissout peu à peu dans la solution. Il s'est formé au cours de la réaction un dépôt cristallin de chlorure de potassium. On étend ensuite la liqueur alcoolique avec un volume égal d'eau et évapore l'alcool dans le vide (bain d'eau à 30-35°).

La liqueur alcaline aqueuse, homogène, est épuisée à l'éther. L'extract éthéré, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium, puis évaporé, laisse une quantité négligeable d'un résidu liquide. La solution aqueuse est refroidie vers 0° et additionnée prudemment d'acide sulfurique à 50 o/o. Il se sépare une huile que l'on reprend à l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution concentrée et refroidie de chlorure de calcium afin d'éliminer l'alcool, puis lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et évaporée. On recueille 90 g. d'une huile colorée acide, que nous n'avons pas pu faire cristalliser. Cette huile donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge et ne renferme plus que des traces de chlore.

En saturant la solution alcoolique de cette huile par de l'acide

chlorhydrique gazeux, nous avons obtenu un liquide neutre aux bicarbonates alcalins, et qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge-brun (plus accentuée qu'avec l'acide). En distillant cet ester sous une pression très réduite, on recueille les fractions suivantes :

1. 0,5 mm. 100 -101°5 :	2 g.	3. 102°5-130° :	15 g.	
2. » 101°5-102°5 :	22 g.	Résidu :	7 g.	Total : 46 g.

A partir de 115°, le produit se décompose.

La deuxième fraction est un liquide mobile, incolore, qui donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge violacé intense (quelques mois plus tard ce même produit ne donne plus avec le perchlorure de fer qu'une légère coloration brune), décolore instantanément l'eau de brome (renferme des traces de chlore) et est neutre au bicarbonate de potassium.

Analyse de cette 2^e fraction. — Cryoscopie (acide acétique) : Tr : M, 199. — Calc. : 200 pour $C_{14}H_{20}O_3$.

Dosage de C et H : Tr. 0/0 : C, 66,11 ; H, 10,3. — Calc. 0/0 : C, 66,0 ; H, 10,0.

7. Action de la phénylhydrazine. — En cherchant à préparer la phénylhydrazone de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique (p. 252), nous avons obtenu un dérivé cristallisé dont le pourcentage d'azote trouvé par le dosage ne correspondait nullement avec celui que nous avons calculé pour la phénylhydrazone que nous espérions obtenir. Nous avons alors constaté que le dérivé obtenu ne renfermait plus de chlore, ce qui nous a amené à admettre que la phénylhydrazine, par son caractère basique, pouvait réagir sur l'ester hexyl-chlorocétoparaconique à la manière des alcalis. L'étude des produits de la réaction montre, en effet, que la phénylhydrazine détermine simultanément l'ouverture du cycle cétolactonique et la coupure acide du complexe β -cétonique avec formation d'oxalylphénylhydrazine et d'ester hexyl- α -chloracrylique. L'oxalylphénylhydrazine a été caractérisée par saponification par la potasse ; elle se dédouble alors en oxalate de potassium et phénylhydrazine.

C. Action des agents d'hydrolyse acides. — Nos essais de préparation de l'hexyl-chlorocétobutyrolactone, par hydrolyse de la fonction ester de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique et décarboxylation consécutive, sont tous demeurés négatifs.

L'acide chlorhydrique concentré, à la température ordinaire, laisse intact l'ester hexyl-chlorocétoparaconique, même après un contact de huit jours. On retrouve à la fin de l'essai la totalité de l'ester mis

en œuvre que son insolubilité dans l'eau protège contre l'hydrolyse chlorhydrique.

Nos essais de décarboxylation avec l'acide chlorhydrique concentré, à la température du bain-marie, n'ont pas eu davantage de succès. Le dégagement gazeux a été pratiquement nul à cette température.

Avec l'acide chlorhydrique à 50 o/o, à la température d'ébullition, la seule réaction que nous ayons observée, et qui d'ailleurs présente un grand intérêt, est une réaction qui conduit à l'œnanthol et à l'acide chloropyruvique : $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{COOH}$.

L'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde primitif et, par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-œnanthol, détermine l'ouverture du cycle cétolactonique avec formation du monoester chloro-oxalacétique et, en même temps, la libération de l'aldéhyde employé à la préparation de l'ester hexyl-cétoparaconique initial.

Le monoester chloroxalacétique est hydrolysé à son tour et l'acide chloroxalacétique formé se dédouble en acide chloropyruvique et acide carbonique (1).

Mode opératoire. — On chauffe à l'ébullition une suspension de 50 g. d'ester hexyl-chlorocétoparaconique dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. Le produit fonce rapidement et devient noirâtre. On observe un dégagement lent mais régulier de gaz carbonique. L'ébullition est maintenue jusqu'à ce que le dégagement gazeux se soit notablement ralenti et que l'on constate la présence d'oxyde de carbone dans le gaz recueilli qui s'enflamme au contact d'une flamme. Le liquide se sépare en deux couches : couche inférieure formée par la solution chlorhydrique de l'acide chloropyruvique, et couche supérieure, huileuse, constituée par une solution dans l'œnanthol de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique non entré en réaction. On reprend cette huile à l'éther et la solution étherée est traitée par une solution saturée de bicarbonate de potassium. La solution bicarbonatée renferme de l'oxalate de potassium, et la solution étherée, après lavage à l'eau, séchage, et évaporation abandonne 25 g. d'un résidu liquide coloré, que l'on fractionne sous vide (16 mm.) :

1. 49-51° : 7 g.	3. 133-137° : 12 g.	Résidu et pertes : 3 g.
2. 51-132° : 1 g.	4. 137-146° : 2 g.	Total : 25 g.

A partir de 146°, le produit se décompose.

La première fraction est un liquide incolore possédant l'odeur caractéristique de l'œnanthol que nous avons identifié par son oxime

(1) L. J. SIMON, *C. R.*, 1903, 137, 856.

(F.: 56-57°). La deuxième fraction est un liquide huileux, légèrement coloré qui est neutre au bicarbonate, ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer, renferme du chlore, et décolore instantanément l'eau de brome. Le point d'ébullition de cette fraction correspond à celui de l'ester hexyl- α -chloroacrylique qui se forme, comme nous l'avons vu (p. 264) par action du bicarbonate de potassium sur l'ester hexyl-chlorocétoparaconique.

La solution chlorhydrique aqueuse, qui a servi à l'hydrolyse de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique, est évaporée au bain-marie dans le vide. La bouillie cristalline résiduaire est reprise à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis évaporée. On recueille 9,5 g. d'un solide blanc, bien cristallisé, acide, très soluble dans l'eau et les solvants organiques, renfermant du chlore et fondant à 57-58°. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration brune intense. Neutralisé avec de l'ammoniaque, il donne (très rapidement en chauffant au bain-marie) une coloration rouge violacé stable. Rendement : 39 o/o.

Ces caractéristiques correspondent à celles du produit obtenu par J. Suprin (p. 313) par hydrolyse acide de l'ester phényl-chlorocétoparaconique et identifié par lui avec le *monohydrate de l'acide chloropyruvique*. D'autre part, le mélange des deux produits fond à 57-58°. La réaction colorée avec l'ammoniaque permet de déceler l'acide chloropyruvique déjà dans les eaux acides de decarboxylation.

Ester hexyl-bromocétoparaconique.

Le comportement de cet ester vis-à-vis des agents d'hydrolyse alcalins est analogue à celui de l'ester chloré qui vient d'être décrit. L'ester hexyl-bromocétoparaconique ne pouvant être obtenu à un degré de pureté satisfaisant, nous nous bornerons donc à la description des réactions donnant naissance à l'ester et à l'acide hexyl- α -bromoacryliques.

1. *Action du bicarbonate de potassium.* — Cette réaction (comme d'ailleurs celle de l'ammoniaque) conduit à l'ester hexyl- α -bromoacrylique :



Mode opératoire. — On agite pendant une demi-heure, à la température ordinaire, une solution étherée de 97 g. d'ester hexyl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 380 g. d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (2,5 mol.). La solution étherée est ensuite lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis évaporée. On

recueille 70,5 g. d'une huile neutre, mobile, d'une teinte orangée, que l'on distille sous vide (14 mm.) :

1. 135-147° : 6 g.	3. 149-157° : 12,5 g.	Résidu et pertes : 11,5 g.
2. 147-149° : 32 g.	4. 157-175° : 8,5 g.	Total : 70,5 g.

Pendant toute la distillation, il se dégage des vapeurs non condensables. A partir de 157°, le produit se décompose (résidu de distillation goudronneux). On redistille les trois premières fractions réunies (13 mm.) :

1. 140-141° : 3 g.	3. 142-153° : 17 g.
2. 141-142° : 34 g.	Total : 54 g.

La distillation s'est effectuée sans la moindre décomposition. et à une allure normale. La deuxième fraction est une huile fluide, légèrement jaune, neutre au bicarbonate de potassium, décolorant instantanément l'eau de brome et ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 30,90. — Calc. : 30,41 pour l'ester hexyl- α -bromacrylique.

Dans les eaux bicarbonatées, il s'est formé un dépôt solide (3 g.) qui se transforme par acidification avec de l'acide chlorhydrique dilué en un produit solide fondant à 42°. La solution aqueuse renferme de l'acide oxalique en proportion correspondant à 85 o/o d'ester hexyl- α -bromacrylique formé.

2. *Action de la potasse caustique à 33 0/0, à 0°.* — Cette réaction conduit également à la formation d'ester hexyl- α -bromacrylique.

3. *Action de la potasse caustique à 20 0/0, à 90°.* — Formation d'acide hexyl α -bromacrylique.

Mode opératoire. — On chauffe au bain-marie, en agitant, pendant deux à trois heures, un mélange de 65 g. d'ester hexyl-bromocétoparaconique (1 mol.) et de 45 g. de potasse caustique (4 mol.) en solution aqueuse à 20 o/o. L'ester hexyl-bromocétoparaconique se dissout peu à peu. La solution finale est homogène. On l'acidifie par de l'acide chlorhydrique étendu. Il se sépare en surface une huile que l'on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée et évaporée. On recueille 41 g. d'un liquide huileux, acide, que l'on distille sous vide (17 mm.) :

1. 165-173° : 4 g.	3. 175-180° : 7 g.	
2. 173-174°,5 : 22 g.	Résidu et pertes : 8 g.	Total : 41 g.

Vers 180°, il passe des vapeurs non condensables très abondantes et la distillation se ralentit très nettement en dépit d'un chauffage accentué. Le distillat est d'abord incolore. Au bout de quelques instants, il vire au rose et fonce de plus en plus. Deux heures après la distillation, l'ensemble du distillat a viré au violet foncé et finalement au brun.

Dosage de brome sur la deuxième fraction (Méthode Baubigny-Chavanne) : Tr. o/o : Br, 31,05. — Calc. : 34,04 pour $C_9H_{15}O_2Br$ (235).

Point d'ébullition de l'acide hexyl- α -bromacrylique indiqué dans la littérature : E_{15} : 176-179° (1).

Sel de sodium de l'acide hexyl- α -bromacrylique :



L'excès de soude de la liqueur alcaline obtenue par l'action de la soude à la température du bain-marie sur l'ester hexyl-bromocétoparaconique est neutralisé exactement par de l'acide chlorhydrique. En saturant la solution neutre avec du sulfate d'ammonium (ou chlorure de calcium), il se sépare un précipité léger que l'on essore. Il se présente sous forme de paillettes brillantes, solubles dans l'alcool à froid, recristallisables dans l'eau chaude et douées d'une odeur irritante F : 100-101°. On peut également recristalliser ce sel dans l'alcool en le dissolvant dans de l'alcool absolu (soluble à froid), puis en évaporant une grande partie de l'alcool au bain-marie. Au refroidissement, il se sépare un sel bien cristallisé se laissant facilement pulvériser, ce qui n'a pas été le cas pour les paillettes. Deuxième recristallisation : aiguilles brillantes.

En acidifiant ce sel avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se transforme en une huile acide, l'acide hexyl- α -bromacrylique.

L'acide hexyl- α -bromacrylique, soumis à une hydrolyse alcaline profonde, conduit à l'acide hexyl-pyruvique.

4. Action de la phénylhydrazine. — L'action de la phénylhydrazine sur l'ester hexyl-bromocétoparaconique détermine simultanément, comme pour l'ester chloré, l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β -cétonique avec formation d'oxalylphénylhydrazine et d'ester hexyl- α -bromacrylique.

En résumé, et comme nous nous y attendions, les esters hexyl-halogéno-cétoparaconiques sont extrêmement sensibles à l'action des agents d'hydrolyse alcalins. Dans des conditions d'hydrolyse sensiblement analogues, ces esters donnent naissance aux esters et respectivement aux acides hexyl- α -chloro et hexyl- α -bromacryliques et, par une hydrolyse plus profonde, à l'acide hexyl-pyruvique.

(1) G. BRYANT BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 55, 4279-4284.

CHAPITRE II

ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE
SUR L'ESTER HEXYL-CÉTOPARACONIQUE

A. Action des agents d'hydrolyse acides.— Avec l'acide chlorhydrique concentré à la température ordinaire, nous n'avons observé aucune transformation de l'ester hexyl-chlorocétoparaconique même après un contact de deux semaines. A la fin de l'opération, nous avons retrouvé la totalité de l'ester mis en œuvre (cf. ester hexyl-chlorocétoparaconique, C, p. 264).

Action de l'acide chlorhydrique à 33 0/0, à la température d'ébullition.

— Cette réaction nous a conduit à une huile épaisse qui est un mélange assez complexe de différents produits neutres et acides.

Mode opératoire. — On porte à l'ébullition une suspension de 50 g. d'ester hexyl-cétoparaconique dans 300 g. d'acide chlorhydrique à 33 o/o (soit, pour 1 partie d'ester, 1 partie d'acide chlorhydrique concentré et 2 parties d'eau). Il se produit un dégagement gazeux, mais ce dégagement est excessivement lent. L'opération a duré trois jours et demi, ce qui correspond à 31 heures de chauffage à la température d'ébullition. Sur les 10.27 litres de gaz dégagé, nous avons identifié 6.6 litres environ de gaz carbonique. Le restant du gaz est constitué presque exclusivement par de l'air (3.5 litres environ) et un peu d'oxyde de carbone (0.17 litre). La prise d'essai de gaz à la fin de l'opération avait une teneur en gaz carbonique de 98 o/o. Rendement en gaz carbonique : 66 o/o.

Après refroidissement, il se sépare au-dessus de la solution chlorhydrique une couche huileuse noirâtre que l'on reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique et agitée ensuite pendant une heure avec 140 g. d'une solution saturée de bicarbonate de potassium. La couche bicarbonatée n'est que faiblement colorée, mais homogène. Par acidification à l'acide chlorhydrique, il ne se sépare qu'une faible quantité d'un liquide huileux.

En essayant de laver la solution éthérée, fortement colorée, à l'eau, il s'est formé une émulsion dense qui ne se résout que par addition d'un grand volume d'eau. Les deux couches sont séparées. Mais, si la coloration de la solution éthérée s'est nettement atténuée, la couche aqueuse (A) est, au contraire, fortement colorée (cf. couche bicarbonatée ci-dessus). La solution éthérée, séparée de cette couche

aqueuse, forme avec une nouvelle addition d'eau une émulsion encore plus dense que la première. Cette émulsion disparaît immédiatement par addition d'acide chlorhydrique (couche chlorhydrique aqueuse incolore). On continue le lavage de la solution éthérée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique, puis sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, on recueille un résidu huileux épais et noirâtre (3,5 g.) qui ne donne pas d'effervescence avec le bicarbonate, mais est soluble dans les alcalis. Avec le perchlorure de fer, cette huile donne une coloration rouge-brun intense.

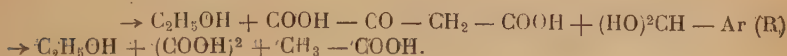
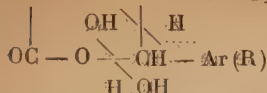
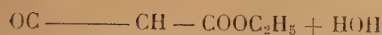
Recherche de la fonction cétone. — Tous nos essais sont demeurés négatifs. La solution aqueuse colorée (A) est une liqueur sirupeuse et homogène. Par acidification avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare une huile d'aspect résineux que l'on reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée et évaporée. On recueille 25 g. d'un « miel » très épais, collant aux parois du ballon, indistillable même sous pression réduite. Refroidi aux environs de 0°, il durcit. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration rouge-brun intense. Soluble dans les alcalis. Nous avons essayé de caractériser la fonction cétone dans ce produit, mais tous nos essais ont été négatifs.

B. Action des agents d'hydrolyse alcalins. — L'ester hexyl-cétoparaconique est beaucoup moins sensible à l'action des agents alcalins que les esters halogénés. Le bicarbonate de potassium et l'ammoniaque, en effet, réagissent en conduisant exclusivement aux énolates correspondants.

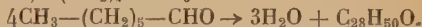
Action de la potasse caustique à 10 0/0. — Une lessive de potasse caustique à 10 0/0 à froid laisse le cycle céto-lactonique inaltéré. A la température du bain-marie, au contraire, il se produit une réaction analogue à celle déjà observée par Wislicenus ⁽¹⁾ — et, récemment par J. Suprin (p. 315) — pour l'ester phényl-cétoparaconique, et qui aboutit à la formation de benzaldéhyde, d'acétate de sodium, d'oxalate de sodium et d'alcool éthylique.

On peut admettre que le mécanisme de cette réaction est identique à celui que Wislicenus a proposé pour expliquer l'hydrolyse de l'ester phényl-cétoparaconique en benzaldéhyde :

⁽¹⁾ WISLICENUS, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1892, 25, 3448; 1893, 26, 2144.



L'action hydrolysante de la potasse caustique porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel et par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-aldéhyde détermine l'ouverture du cycle lactonique avec formation du mono-ester oxalacétique et, en même temps, libération de l'aldéhyde primitif. La fonction ester du mono-ester oxalacétique est saponifiée à son tour et l'acide oxalacétique formé se dédouble en oxalate de sodium et acétate de sodium ⁽¹⁾. Or le produit que nous avons obtenu est un mélange assez complexe d'œnanthol et, probablement, de différents produits de condensation de l'œnanthol. Perkin ⁽²⁾ a, en effet, montré que sous l'action de solutions diluées de potasse alcoolique, l'œnanthol se condense sur lui-même avec formation de composés en C_{14} et C_{28} , résultant vraisemblablement de réactions de crotonisation.



Essai I. — On verse sur 50 g. d'ester hexyl-cétoparaconique 440 g. d'une solution de potasse caustique à 10 o/o (4 mol.). Il ne se produit aucune transformation, même après une heure d'agitation à la température ordinaire. On chauffe au bain-marie pendant 45 minutes, en agitant. Le solide se transforme progressivement en une huile qui se sépare à la surface de la solution, à la fin de l'opération. La couche aqueuse a jauni et on perçoit nettement l'odeur d'œnanthol. La couche huileuse est reprise à l'éther. La solution étherée, après lavage à l'eau et séchage, abandonne par évaporation 20,5 g. d'un liquide neutre légèrement coloré, à odeur caractéristique d'œnanthol, et que l'on distille sous vide (15 mm) :

1. 48-54° : 2,5 g.	3. 145-148° : 8 g.	Résidu et pertes : 6 g.
2. 54-145° : 1,3 g.	4. 147-110° : 2,7 g.	Total : 20,5 g.

A partir de 148°, la température baisse, mais le produit distille encore à une allure normale jusqu'à 140°. Malgré un chauffage plus

(1) W. W. WISLICENUS, *Ann. der Chem.*, 246, 327.

(2) PERKIN, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1882, 15, 2804.

fort, il ne passe plus rien. La distillation, accompagnée dès le début de vapeurs non condensables sans que la pression s'élève dans l'appareil, s'arrête à cette température et le produit se décompose.

La première fraction est un liquide incolore que nous avons identifié avec l'œnanthol par son odeur caractéristique, son point d'ébullition et son oxime (F : 56-57°). La troisième fraction est un liquide incolore qui décolore instantanément l'eau de brome et ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Nous retrouverons ce produit dans l'essai II.

En acidifiant les eaux alcalines aqueuses avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare une huile que l'on reprend à l'éther. L'extrait éthéré laisse, après évaporation, 2,5 g. d'une huile épaisse, colorée, à forte odeur acétique et qui donne avec le perchlorure de fer une légère coloration brune.

Dans les eaux chlorhydriques nous avons identifié l'acide oxalique.

Essai II. — Dans cet essai, nous sommes parti directement de l'énolate de potassium de l'ester hexyl-cétoparaconique. En laissant le mélange plus longtemps en contact à chaud, le résultat obtenu diffère du précédent en ce que nous n'avons pas trouvé d'œnanthol dans les produits de la réaction.

On chauffe au bain-marie pendant 4 heures, en agitant, un mélange de 75 g. d'énolate de potassium de l'ester hexyl-cétoparaconique et de 620 g. d'une solution de potasse caustique à 10 o/o (4 mol.). Après refroidissement, la solution se sépare en deux couches. La couche supérieure est constituée par une huile que l'on reprend à l'éther. La couche inférieure, aqueuse, est épuisée à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont lavées à l'eau, séchées puis évaporées. On recueille 19 g. d'une huile neutre, assez mobile, légèrement colorée et qui n'est pas colorée par le perchlorure de fer. En distillant cette huile dans le vide de la trompe à eau, il se dégage des vapeurs non condensables qui deviennent de plus en plus abondantes. La distillation, continuée sous une pression très réduite (0,5 mm.), a fourni les fractions suivantes :

1. 110-115° : 2 g.	3. 119-120° : 2 g.
2. 115-119° : 6 g.	Total : 10 g.

A partir de 120°, la distillation se ralentit, et vers 130°, après qu'il a distillé la moitié environ du produit mis en œuvre, il ne passe pratiquement rien. La deuxième fraction du distillat est un liquide huileux, incolore, neutre, qui décolore instantanément l'eau de brome et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Ce produit est supposé être l' α -œnanthylidène-œnanthol (1) résultant de

(1) PERKIN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1882, 15, 2804.

la condensation de deux molécules d'œnanthol sous l'action de la potasse (Bibliographie : E₇₆₀ : 277-279°).

Analyse de cette fraction. — *Cryoscopie* (acide acétique) : Tr. : M, 210. — Calc. : 210 pour C₁₄H₂₆O.

Dosage de C et H. — Tr. o/o : C, 76,24 ; H, 12,85. — Calc. : C, 80,0 ; H, 12,40.

La valeur trouvée pour le carbone est trop faible. Nous pensons donc que le produit n'était pas pur. Nous aurions voulu le distiller dans un courant de gaz inerte (CO₂ ou N₂) (les produits de condensation de l'œnanthol fixant l'oxygène de l'air avec une grande facilité (1)), mais malheureusement les quantités de produit dont nous disposions étaient trop faibles pour effectuer cet essai.

Nous avons essayé de distiller le résidu de la distillation dans un ballon simple, c'est-à-dire sans colonne ; le produit distille, très lentement, entre 173 et 230°. Le distillat est une huile visqueuse légèrement colorée. Par acidification de la solution alcaline aqueuse avec de l'acide chlorhydrique dilué, il se sépare une huile que l'on reprend à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée et évaporée. On recueille 10,5 g. d'une huile colorée, d'aspect résineux, qui donne avec le perchlorure de fer une légère coloration brune.

Dans les eaux chlorhydriques, nous avons trouvé de l'acide oxalique en proportion correspondant à 80 o/o de l'ester hexyl-cétoparaconique mis en œuvre.

CHAPITRE III

Nous espérons obtenir directement l'ester hexyl-hydroxy-cétoparaconique à partir de l'ester hexyl-cétoparaconique par fixation, sur la double liaison érolique de cet ester, soit d'une molécule d'acide hypochloreux, soit d'une molécule d'eau oxygénée, avec élimination consécutive d'une molécule d'acide chlorhydrique d'une part et d'une molécule d'eau, d'autre part. Mais les résultats sont malheureusement restés négatifs.

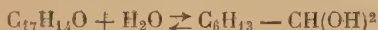
ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR L'ESTER HEXYL-CÉTOPARACONIQUE

Il existe deux possibilités pour l'acide hypochloreux de se fixer sur la double liaison érolique de l'ester hexyl-cétoparaconique, l'une conduisant à l'ester hexyl-hydroxycétoparaconique, et l'autre à l'ester

(1) PERKIN, *loc. cit.*

CONCLUSION

Parallèlement aux travaux de R. Durand, G. Fischhof, L. Erichomowitch et J. Suprin, nous avons cherché et réussi à démontrer par l'obtention des esters hexyl et (diméthyl-4₂, 4₆ heptène-4₅ yl)-4 cétoparaconiques que l'hypothèse émise par H. Gault sur la réaction de β -hydroxycarbonylation, en milieu aqueux, était également valable pour la condensation des aldéhydes à longue chaîne avec l'énolate oxalacétique de potassium, c'est-à-dire que l'œnanthol, en milieu aqueux, se trouve en état d'équilibre avec la forme hydrate qui représente en réalité la forme réactive :



En rapprochant l'ensemble des propriétés chimiques et, entre autres, la stabilité du cycle hexyl-cétoparaconique, de celles du cycle phényl-cétoparaconique étudié par J. Suprin (p. 294), nous avons constaté que l'introduction dans le cycle cétoparaconique, du radical *hexyle* pas plus que celle du radical *phényle*, n'exerce d'influence notable sur les propriétés chimiques caractéristiques de ce cycle.

D'autre part, si nos tentatives de préparation de l'hexyl-hydroxycéto butyrolactone à partir des esters hexyl-halogénocétoparaconiques ont échoué, la fragilité de ces esters vis-à-vis des agents d'hydrolyse nous a cependant permis d'enregistrer quelques résultats intéressants :

— Formation d'*acide hexyl-pyruvique* par action des agents d'hydrolyse *alcalins*.

— Formation d'*acide chloro-pyruvique* par action des agents d'hydrolyse *acides*.

En outre, l'étude de l'hydrolyse alcaline des esters hexyl-halogénocétoparaconiques nous a permis de mettre au point une méthode de préparation des *esters* et des *acides* α -halogénoacryliques à longue chaîne.

SUR LES ESTERS γ -HALOGÉNO ET γ -HYDROXY- ALCOYL- α -CÉTOPARACONIQUES

Par L. ERICHOMOVITCH

PREMIÈRE PARTIE

I. — LES ESTERS ALCOYL-CÉTOPARACONIQUES HALOGÉNÉS DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

α) Ester- γ trichlorométhyl-cétoparaconique.



Cet ester est le produit de la condensation du chloral avec l'ester oxalacétique mis en œuvre sous forme d'énolate de potassium. Cette réaction illustre remarquablement la théorie de H. Gault selon laquelle les aldéhydes réagissent avec les composés énoliques sous leur forme d'hydrates, puisqu'elle s'effectue, en effet, avec l'hydrate de chloral, hydrate d'aldéhyde parfaitement défini. On utilise comme matière première l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique préparé suivant la technique de H. Gault et une solution de chloral à 33 o/o.

On dissout 80 g. (0,6 mol.) de chloral anhydre dans 160 g. d'eau. Dans la solution ramenée et maintenue à la température ordinaire et agitée mécaniquement, on verse par petites portions une bouillie de 113 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (0,5 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate que chaque fraction se dissout dans la solution de chloral. Après avoir ajouté tout l'énolate oxalacétique, on obtient une solution limpide qui commence à se troubler et laisse peu à peu précipiter un solide. On essore et lave avec un peu d'eau. On obtient ainsi un sel très blanc (290 g.). Ce sel conduisant par acidification (HCl à 50 o/o) à l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (F. 116°) est donc l'énolate de potassium correspondant. Le filtrat est traité par HCl à 50 o/o. Il se forme tout d'abord une huile qui, peu à peu, se solidifie en un produit cristallin que l'on essore et lave avec un peu d'eau pour éliminer HCl et qui est lui-même l'ester trichlorométhyl-

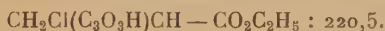
cétoparaconique. Le rendement global de l'opération par rapport à l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique mis en œuvre est de 85 o/o.

Titrimétrie : Tr. o/o : M, 288,8. — Calc. pour $C_8H_7O_5Cl_3$: 289,5.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 36,2. — Calc. pour $C_8H_7O_5Cl_3$: 36,8.

Remarque. — Contrairement aux résultats obtenus par H. Gault, R. Durand et G. Fischhof qui ont isolé, au cours de la condensation de l'énolate oxalacétique de potassium avec le formol, le produit de fixation de deux molécules de formaldéhyde (ester β -hydroxyméthyl cétoparaconique), nous n'avons observé dans la réaction de condensation du chloral que la formation d'un seul produit de fixation, l'ester γ -trichlorométhyl cétoparaconique.

b) Ester γ -monochlorométhyl-cétoparaconique.



Cet ester se forme par condensation du monochloracétaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On dissout 41 g. de monochloracétaldéhyde (0,6 mol.) dans 80 g. d'eau et verse par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 113 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate que chaque portion se dissout, tandis que le liquide prend une coloration rose. Vers la fin de l'addition, on observe dans la solution homogène obtenue une faible précipitation d'un produit blanc, précipitation d'ailleurs bien plus faible que dans le cas du chloral. Par essorage, on recueille 5 g. de ce produit qui n'est autre que l'énolate de potassium de l'ester monochlorométhyl-cétoparaconique. On acidifie le filtrat par HCl à 50 o/o. Il se sépare une huile (110 g.) qui ne se solidifie pas et que l'on dissout dans l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau pour enlever HCl restant, puis séchée sur sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther, on obtient une huile indistillable sous pression réduite et qui se décompose avec libération d'HCl. Elle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge intense, fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et, soluble dans l'alcool et les solvants organiques, est insoluble dans l'eau. Pour identifier le produit, nous avons préparé la *phénylhydrazone* correspondante qui fond à 142°.

Dosage d'azote : Tr. o/o : N, 9,5. — Calc. pour $C_{14}H_{15}O_4NCl$: 9.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 12,6. — Calc. pour $C_{14}H_{15}O_4NCl$: 11,8.

c) Ester dibromo-1-2 éthyl-cétoparaconique.



Cet ester prend naissance par condensation de l'aldéhyde dibromo-2-3 propionique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On met en suspension 120 g. (0,6 mol.) d'aldéhyde dibromo-2-3 propionique dans 240 g. d'eau (solution à 33 o/o). On agite mécaniquement et verse par fractions une bouillie de 113 g. d'énolate oxalacétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. On constate, à chaque addition, une dissolution presque immédiate de l'énolate oxalacétique dans la couche huileuse inférieure qui devient de plus en plus visqueuse. On décante la couche aqueuse qui ne renferme plus d'énolate oxalacétique et extrait l'huile épaisse à l'éther. Tout se solubilise. L'énolate oxalacétique a donc disparu puisqu'il est lui-même insoluble dans l'éther. Il est bon de remarquer que dans ce cas l'énolate paraconique est soluble dans l'éther; il se peut d'ailleurs que cette solubilité soit facilitée par la présence dans l'éther, d'aldéhyde dibromo-2-3 propionique non entré en réaction. On acidifie la solution étherée, lave à l'eau pour éliminer l'acide et sèche sur sulfate de sodium. On chasse ensuite l'éther et recueille une huile brune, très visqueuse et indistillable, qui fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et donne une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer. Tous nos essais de préparation d'une phénylhydrazone sont restés infructueux. D'autre part, nous n'avons pu analyser l'huile elle-même, car elle contient en plus de l'ester dibromo-éthyl-cétobutyrolactone-carboxylique, l'aldéhyde dibromo-2-3 propionique non entré en réaction.

II. — LES ESTERS ALCOYL-CÉTOPARACONIQUES HYDROXYLÉS DANS LA CHAÎNE LATÉRALE

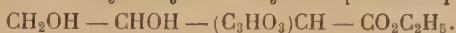
a) Ester hydroxyméthyl-cétoparaconique.



Cet ester se forme par condensation de l'aldéhyde glycolique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique. On dissout 33 g. d'aldéhyde glycolique (un peu plus d'une 1/2 mol.) dans 66 g. d'eau, et verse par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 113 g. d'énolate oxalacétique (1/2 mol.) dans 200 g. d'eau. Comme dans le cas du chloral, chaque portion se dissout. A la fin de l'addition, une faible précipitation se produit (5 g.). On acidifie le filtrat par HCl à 50 o/o. Il ne se produit aucune séparation. On évapore le liquide à sec sous vide. Il reste en fin d'opération une huile brune que l'on reprend par un peu d'eau. On évapore à nouveau à sec, sous vide, la

solution aqueuse formée, de façon à éliminer toute trace d'HCl. On obtient ainsi finalement une huile brunâtre, très visqueuse indistillable sous 15 mm. et très soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool. Elle donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer et fait effervescence avec le bicarbonate de potassium, ce qui établit sa structure érolique. En solution aqueuse, elle fixe facilement le brome en donnant une huile insoluble dans l'eau qui, libérant de l'acide oxalique par action de la soude à 5 o/o à froid, est donc un ester bromo-cétoparaconique (voir p. 285). Nous sommes donc bien en présence de l'ester hydroxyméthyl-cétoparaconique. La fonction alcool de la chaîne latérale augmente considérablement la solubilité des esters cétoparaconiques dans l'eau.

b) Ester dihydroxy-1-2 éthyl-cétoparaconique.



Cet ester se prépare en condensant l'érolate oxalacétique de potassium avec l'aldéhyde glycérique. A une solution aqueuse à 33 o/o de 33 g. d'aldéhyde glycérique (un peu plus de 1/3 de mol.), on ajoute par portions, en agitant mécaniquement, une bouillie de 75 g. d'érolate oxalacétique (1/3 de mol.) dans 130 g. d'eau. Chaque portion se dissout immédiatement et la fin de l'addition n'est marquée par aucune précipitation. On acidifie par de l'acide à 50 o/o et évapore à sec comme précédemment. Il reste une huile brune, très sirupeuse, soluble dans l'eau et l'alcool, donnant une coloration rouge avec le perchlorure de fer et faisant effervescence avec le bicarbonate de potassium, ce qui fixe sa structure érolique. Sous l'action du brome en solution aqueuse, il se précipite une huile qui, traitée par une solution de soude à 5 o/o, libère de l'acide oxalique. Nous sommes donc conduit à admettre qu'il y a eu tout d'abord formation d'un ester bromo-cétoparaconique (voir p. 283), dont le cycle s'est ouvert par double hydrolyse avec formation d'ester dihydroxy-1-2 éthyl- α -bromacrylique.

DEUXIÈME PARTIE

I. — RECHERCHES EN VUE DE L'OBTENTION DE L'ESTER γ -TRICHLOROMÉTHYL β -HYDROXY-3 CÉTOPARACONIQUE

Nous avons mis en œuvre les deux méthodes suivantes :

1. — Méthode directe par fixation sur la double liaison érolique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique,
 - a) de l'eau oxygénée,*
 - b) de l'hypochlorite de sodium.*

2. — Méthode indirecte par introduction d'un atome d'halogène à l'atome d'H en β de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, puis substitution de cet atome d'halogène par un groupe hydroxyle.

1. — Méthode directe.

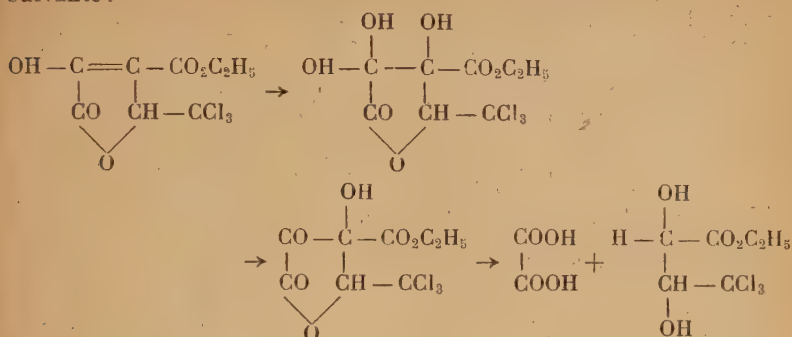
1. — Fixation de l'eau oxygénée sur la double liaison énolique de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

Dans de nombreux cas, l'eau oxygénée se fixe sur les doubles liaisons avec formation de glycols. L'ester trichlorométhyl-cétoparaconique renfermant une double liaison énolique, il nous a paru intéressant d'étudier la réaction d'addition qu'il donne avec l'eau oxygénée et qui pourrait conduire directement à l'ester trichlorométhyl-hydroxy-cétoparaconique :

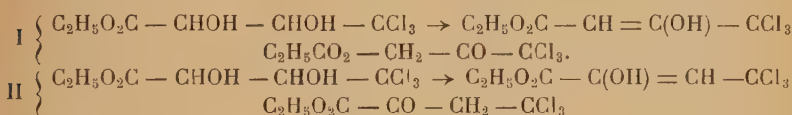


Malheureusement, nos essais ne nous ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. On verse 100 cm³ d'eau oxygénée à 120 volumes sur 29 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/10 de mol.) et chauffe le mélange au bain-marie. On recueille les gaz qui se dégagent. Vers 70°, le dégagement d'oxygène commence et l'on constate que l'ester solide devient peu à peu pâteux, puis se liquéfie. On laisse au bain-marie jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, soit environ 6 heures. Par refroidissement, il y a séparation de deux couches liquides que l'on décante. La couche supérieure huileuse est reprise à l'éther. On lave la solution étherée à l'eau, puis sèche sur sulfate de sodium anhydre, et évapore ensuite l'éther. Il reste une huile jaune clair, très mobile (20 g.) qui distille sous 30 mm. entre 145 et 150° et dont l'étude est reportée page 281. Elle est neutre et ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Un essai à la toile de cuivre indique la présence de chlore. Abandonnée plusieurs jours à l'air, cette huile ne cristallise pas. Le volume de gaz carbonique libéré au cours de la réaction (4 litres) correspond à la décomposition totale de l'acide oxalique formé. La formation de ce dernier ne peut être attribuée qu'à une rupture du cycle kétoparaconique par double hydrolyse, rupture qui n'a pu se produire que par l'apparition d'un élément nouveau augmentant la fragilité du cycle. En effet, l'action de l'eau bouillante seule sur l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique ne suffit pas à provoquer la rupture du cycle. Il faut

donc, dans ce cas, admettre que l'eau oxygénée réagit de la manière suivante :



L'ester dihydroxy-1-2 trichlorométhylpropionique est susceptible de se déshydrater dans les conditions mêmes où il se forme, soit en ester trichlorométhyl-acétylacétique, soit en ester trichlorométhyl-pyruvique $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$:



L'ester II est α -cétonique et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, de même que l'huile passant à distillation entre 140 et 150°, sous 30 mm., et qui a donné les résultats analytiques suivants :

Dosage de C, H, Cl : Tr. o/o : C, 31,6-30,6. — Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$: 30,8. — Tr. o/o : H, 2,74-3,2. — Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$: 3. — Tr. o/o : Cl, 44,7. Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$: 45,5.

Masse moléculaire (cryoscopie acide acétique) : Tr. o/o : M, 237-233. — Calc. : 233,5.

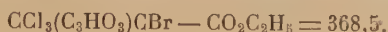
Le produit final d'action de l'eau oxygénée est donc l'ester trichlorométhyl-pyruvique.

2. — Fixation de l'acide hypochloreux sur la double liaison énoïque de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

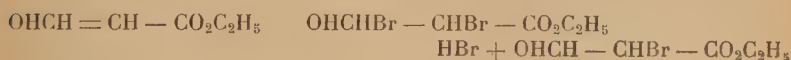
On sait que l'acide hypochloreux se fixe facilement sur les doubles liaisons éthyléniques. Cette addition suit généralement la règle de Markovnikoff, le groupe hydroxyle se fixant sur le carbone le plus substitué. Dans le cas de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, nous ne pouvons appliquer cette règle puisque les deux atomes de

2. — Méthode indirecte.

1. — Ester trichlorométhyl-bromo-cétoparaconique.



L'ester trichlorométhyl-cétoparaconique possède, comme nous l'avons déjà vu, un hydrogène très mobile (acidimétrie, énolisation, etc...) dont la substitution par un atome de brome résulte, en fait, de l'addition d'une molécule de brome sur la double liaison énolique. D'ailleurs, la bromuration s'effectue aussi aisément lorsque l'on met l'ester en œuvre sous forme d'énolate de potassium :



On met en suspension 100 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/3 mol.) dans 1 litre d'eau. On refroidit extérieurement par de l'eau glacée et agite mécaniquement tout en versant goutte à goutte le brome à l'aide d'une ampoule. Au début, le brome réagit rapidement, avec décoloration immédiate. L'ester devient alors pâteux, puis visqueux, et enfin liquide. Vers la fin de la réaction, la brome réagit de plus en plus difficilement (décoloration moins rapide). On arrête l'opération lorsque la coloration brune due à l'excès de brome dans la couche aqueuse persiste. Dans cette dernière, on décèle la présence d'acide bromhydrique et d'acide oxalique (14 g. d'oxalate de calcium, soit environ 1/9 de mol.) dont on ne peut expliquer la présence qu'en admettant une rupture du cycle cétoparaconique. Nous attribuons cette fragilité caractéristique du cycle cétolactonique à la substitution par un atome de brome de l'atome d'hydrogène en β du complexe β cétonique. La couche huileuse est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer les traces d'acide bromhydrique et de brome qu'elle peut encore contenir, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée au bain-marie. Le résidu est une huile brunâtre I, très visqueuse, qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Cependant, elle fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Par action de l'eau à l'ébullition, on constate dans la couche aqueuse l'apparition d'acide oxalique. L'huile I s'hydrolyse donc à chaud, ce qui démontre bien la fragilité du cycle du nouveau produit obtenu. D'après les analyses, nous pouvons conclure que cette huile II est un mélange constitué en majeure partie par l'ester trichlorométhyl bromo-cétoparaconique, et en faible quantité, par le produit résultant de l'hydrolyse de ce der-

nier essai. Si l'on abandonne cette huile quelques jours à l'air, on observe la cristallisation d'un peu d'acide oxalique. C'est pour éliminer ce dernier acide, ainsi que la petite quantité d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique qui aurait pu se dissoudre dans l'huile I, que nous avons entrepris l'essai suivant. On met en suspension 100 g. d'ester ($1/3$ de mol.) dans un litre d'eau et après avoir refroidi extérieurement, on verse goutte à goutte le brome comme dans l'essai précédent; la réaction étant terminée (mêmes observations que dans l'essai précédent), on extrait la couche huileuse à l'éther et lave la solution étherée plusieurs fois à l'eau, de façon à éliminer tout l'acide bromhydrique ainsi que le brome dissous. Il peut alors rester dans cette couche étherée, soit de l'acide oxalique, soit de l'ester non entré en réaction, ce dernier étant peu soluble dans l'eau. Nous avons donc pensé qu'en traitant la solution étherée avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, nous pourrions éliminer cet ester à l'état d'énolate de potassium et l'acide oxalique à l'état d'oxalate de potassium. L'addition de bicarbonate détermine en effet une forte effervescence et elle est continuée jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

La solution aqueuse obtenue contient, outre du bicarbonate en excès, l'énolate de potassium de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique et de l'oxalate acide de potassium en quantité telle que nous sommes conduit à admettre que le bicarbonate de potassium a, non seulement neutralisé l'acide oxalique qui restait dissous dans l'huile I, quantité d'ailleurs très faible, mais, qu'il a, en plus, provoqué la rupture du cycle kétoparaconique de l'ester bromé contenu dans cette huile. Après avoir lavé la solution étherée à l'eau pour enlever toute trace de bicarbonate, on sèche sur sulfate de sodium anhydre, puis on chasse l'éther. Il reste alors un liquide jaune orangé très mobile qui ne fait plus effervescence avec une solution de bicarbonate de potassium et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Il distille à 132° sous 18 mm. et décolore l'eau de brome : il possède donc une double liaison. Nous étudierons cette huile plus loin (p. 285). Le rendement de la bromuration ne dépasse pas 66 o/o, ce qui doit être attribué en majeure partie à la rupture du cycle kétoparaconique (33 o/o d'acide oxalique) de l'ester trichlorométhyl-bromo-kétoparaconique, qui s'hydrolyse en effet, très facilement, sous l'action de l'eau à l'ébullition. Cette extrême fragilité du cycle est sans doute due, non pas tellement à la présence de l'atome de brome substituant de l'atome d'hydrogène II de l'ester trichlorométhyl-kétoparaconique, mais surtout à la nature de la chaîne latérale, fixée en I sur le cycle (CCl_3). En effet, la stabilité du cycle des esters phényl-bromokétoparaconiques (J. Suprin) et hexyl-bromokétoparaconiques (R. Ritter) est très supérieure à celle du cycle de l'ester trichlorométhyl-bromokétoparaconique; au cours de la préparation des esters bromés correspondants, on n'observe pas, en effet, de coupure oxalique.

L'un des buts principaux de cette étude était de chercher à substituer l'atome de brome de l'ester trichlorométhyl-bromocétoparaconique par le groupe hydroxyle en vue d'aboutir au cycle hydroxytétronique de l'acide ascorbique. Malheureusement, tous les agents d'hydrolyse que nous avons mis en œuvre provoquent tout d'abord la rupture du cycle avant d'éliminer le brome. Nous décrivons dans les paragraphes suivants les divers essais d'hydrolyse que nous avons effectués.

Action de l'ammoniaque. — On verse par petites portions sur 36 g. d'ester bromé (1/10 mol.) 50 cm³ d'ammoniaque concentrée. A chaque addition d'ammoniaque, on observe un fort échauffement et la précipitation d'un produit solide. A la fin de l'addition, on refroidit de façon à pouvoir extraire à l'éther. La solution étherée obtenue est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. On chasse ensuite l'éther et recueille 27 g. d'une huile brunâtre, distillant à 132° sous 19 mm et que nous avons identifiée avec l'ester trichlorométhyl bromacrylique.

Dosages d'halogènes : Tr. o/o : Cl, 35,5-35,7. — Calc. pour C₆H₆O₂Cl₃Br : Cl, 36. — Tr. o/o : Br, 26-27. — Calc. pour C₆H₆O₂Cl₃Br : Br, 26,9.

Avec la solution aqueuse épuisée à l'éther, il reste de l'acide oxalique précipité sous forme d'oxalate d'ammonium. Un dosage de ce dernier acide donne 10 g. 5 d'oxalate de calcium. L'addition de l'ammoniaque provoque donc une rupture presque complète du cycle. Cette réaction peut servir de méthode générale de préparation des esters halogénés de l'acide acrylique et de ses homologues supérieurs. En effet, G. Fischer a obtenu, à partir de l'ester bromocétoparaconique, l'ester α -bromacrylique, J. Suprin, à partir de l'ester phényl-bromocétoparaconique, l'ester α -bromocinnamique et R. Ritter, à partir de l'ester hexyl-bromocétoparaconique, l'ester hexyl- α -bromacrylique.

Action de la phénylhydrazine sur l'ester bromé. — On fait réagir 36 g. de produit bromé (1/10 mol.) en solution dans 50 cm³ d'alcool avec 20 g. de phénylhydrazine. On observe, en même temps qu'un fort échauffement, la précipitation d'un produit blanc que l'on essore après refroidissement (27 g.). Le filtrat alcoolique évaporé sous vide abandonne 28 g. d'une huile qui distille sous un vide de 18 mm à 132° et qui n'est autre que l'ester trichlorométhyl-bromacrylique. Une cryoscopie nous le confirme :

Tr. : M, 292-294. — Calc. pour C₆H₆O₂Cl₃Br : 296,5.

La phénylhydrazine a donc provoqué une hydrolyse avec rupture du cycle. Le produit solide obtenu est l'oxalylphénylhydrazine.

Action de la soude à 10 0/0 à chaud. — On chauffe au bain-marie pendant 6 heures un mélange de 36 g. (1/10 mol.) de produit bromé et d'une solution de soude à 10 0/0 contenant 20 g. de soude (1/2 mol.). Après refroidissement, on extrait la solution à l'éther de façon à éliminer de la solution tout produit neutre. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée. Il reste une huile (22 g.) qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et qui distille à 132° sous 18 mm. C'est donc l'ester trichlorométhyl- α -bromacrylique. La solution aqueuse renferme, à côté de bromure de sodium, de l'oxalate de sodium.

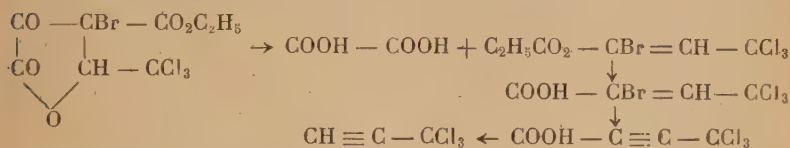
Action de la soude à 33 0/0 à froid. — On verse par petites portions une solution de 40 g. de soude (1 mol.) à 33 0/0 sur 74 g. d'ester bromé (2/10 de mol.) en refroidissant extérieurement par un mélange réfrigérant. La solution brunit fortement et s'échauffe. L'ester bromé se dissout peu à peu. A la fin de l'addition, la solution est devenue homogène. On extrait à l'éther pour éliminer de la solution les produits neutres qui auraient pu se former. L'évaporation de la solution éthérée n'abandonne aucun résidu. La réaction ne donne donc aucun produit neutre, tout au moins soluble dans l'éther. La solution aqueuse contient de l'oxalate et du bromure de sodium. Par acidification à l'acide sulfurique à 20 0/0, il se précipite une huile brunâtre que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition des ions SO_4^{4-} , puis séchée sur sulfate de sodium. Par évaporation, on obtient 38 g. d'une huile brunâtre, légèrement visqueuse, qui fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et provoque de fortes brûlures sur la peau. Abandonnée à l'air, elle laisse déposer, au bout de quelques jours, de magnifiques cristaux transparents qui recristallisent dans le chloroforme en paillettes fondant à 105°. Ce dernier corps, que colore l'héliantine, fait effervescence avec le bicarbonate de potassium.

Titrimétrie : Tr. : M, 190-183. — Calc. pour $\text{C}_4\text{HO}_2\text{Cl}_3$: 187,5.

Dosages de C et H : Tr. 0/0 : C, 25,7-25,6. — Calc. pour $\text{C}_4\text{HO}_2\text{Cl}_3$: 25,7.
— Tr. 0/0 : H, 0,88-0,45. — Calc. pour $\text{C}_4\text{HO}_2\text{Cl}_3$: 0,53.

Nous sommes donc en présence de l'*acide trichlorotétrorique*. On répète la même expérience dans un plus grand récipient, mais sans refroidissement extérieur. On note un très fort échauffement et la solution entre en ébullition. Une bonne partie de la vapeur s'étant dégagée, la température s'élève rapidement et il se produit une inflammation spontanée avec production intense de noir de fumée. Au fond du ballon, on retrouve une masse solide constituée par un mélange de bromure, de chlorure, d'oxalate et de carbonate de sodium. Le produit semble donc s'être totalement décomposé et nous avons cherché à préciser les différentes phases de la réaction. Dans ce but,

nous avons d'abord fait agir la même solution de soude sur l'ester trichlorométhyl- α -bromacrylique. Nous avons observé également une inflammation spontanée avec production de noir de fumée. L'action de la soude à 33 o/o sur l'acide trichlorotétrolique provoque aussi cette même inflammation spontanée qui se produit d'ailleurs d'autant plus facilement que la soude est plus concentrée. Rapprochant la présence de carbonate de soude dans le résidu et la propriété connue des acides acétylène-carboxyliques de se décarboxyler facilement sous l'action de la soude caustique à chaud, nous pensons pouvoir expliquer l'inflammation spontanée par la formation de trichlorométhyl-acétylène, conformément aux réactions suivantes :



Ce dernier produit que nous n'avons pu isoler, même en renouvelant nos essais sous azote, peut :

- soit se décomposer à chaud,
- soit, sous l'action de la soude, s'hydrolyser en $\text{COOH} - \text{C} \equiv \text{CH}$, lequel se décarboxyle pour donner de l'acétylène dont l'inflammation pourrait être déterminée, dans ce cas, par une impureté spontanément inflammable, par exemple $\text{CCl} \equiv \text{CH}$.

2. — Ester trichlorométhyl-4 chloro-3 cétoparaconique.



Nous avons vu précédemment que l'action du brome sur l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique augmentait notablement la fragilité du cycle cétoparaconique, c'est pourquoi nous avons voulu rechercher si, en remplaçant le brome par du chlore, cette fragilité subsistait.

On fait passer un courant de chlore dans une suspension de 100 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique (1/3 mol.) dans 1 litre d'eau refroidie extérieurement et agitée mécaniquement. Au début, tout le chlore est absorbé et l'ester devient pâteux, puis visqueux et enfin liquide. La fin de la réaction est marquée par la coloration jaune qui indique la saturation en chlore de la solution aqueuse surnageante. On arrête l'opération et fait passer dans le liquide un courant d'air qui chasse le chlore dissous ainsi qu'une bonne partie de l'acide chlorhydrique formé. On sépare par décantation les deux couches formées : la couche supérieure I, aqueuse, contient de l'acide chlorhydrique et des traces d'acide oxalique ; la couche inférieure II, huileuse, est reprise à l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs

fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis évaporée. Le résidu III est un liquide jaune clair, très visqueux, qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Cependant, il fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Soumis à un essai de distillation sous vide, il se décompose. Abandonné quelques jours à l'air, il laisse déposer un abondant précipité blanc (IV) qui, après essorage et séchage, fond à 95-100°. Ce produit fond dans l'eau bouillante sans se dissoudre et, après refroidissement, aucune cristallisation ne se produit, même après amorçage. La recherche de l'acide oxalique dans les eaux-mères est positive. Il y a donc eu rupture du cycle cétoparaconique par double hydrolyse, avec production d'acide oxalique et d'une huile (V) que nous étudierons plus loin et qui est l'ester trichlorométhyl- α -chloracrylique. Dans l'alcool, le produit se dissout mais, par refroidissement, il n'y a aucune recristallisation. L'addition d'eau à la solution alcoolique provoque la séparation d'une huile incristallisable. La solution hydro-alcoolique renferme de l'acide oxalique. On peut donc conclure que l'alcool à chaud ou bien l'eau bouillante provoque la rupture du cycle cétoparaconique du produit IV. Les essais de recristallisation ayant échoué, nous avons purifié le produit en le lavant simplement au chloroforme. Il ne donne alors aucune coloration avec le perchlorure de fer, mais fait effervescence avec le bicarbonate de potassium. Nous avons cherché à le doser à l'aide d'une solution de potasse ou de soude titrée en présence de phénolphthaléine. Le produit (IV) étant très peu soluble dans l'eau, nous avons effectué le dosage dans l'alcool.

Titrimétrie : Tr. : M, 345-348. — Calc. pour $C_8H_8O_6Cl_4$: 342.

Le résultat de ces dosages semble nous indiquer que le produit IV fondant entre 95 et 100° n'est autre que le monohydrate de l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique. Quant à l'huile III elle-même, elle fait effervescence avec le bicarbonate de potassium et se scinde par l'action de l'eau à l'ébullition en acide oxalique et huile (V). Ce serait donc, comme le prouvent également les dosages ci-dessous, l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique anhydre.

Titrimétrie. — Tr. : M, 318-317. — Calc. pour $C_8H_6O_5Cl_4$: 324.

On met en suspension dans 1 litre d'eau 110 g. (1/3 mol.) d'énolate de potassium de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique, puis fait passer un courant de chlore en refroidissant et agitant mécaniquement. Au début, le chlore s'absorbe rapidement. L'énolate se liquéfie peu à peu et donne sur la fin une huile visqueuse jaune. On arrête l'opération lorsque la solution aqueuse surnageante est fortement saturée de chlore. On observe alors deux couches. La couche supérieure aqueuse contient du chlorure de potassium, mais pas d'acide oxalique. La couche inférieure huileuse est reprise à l'éther ; la

solution éthérée est lavée à l'eau pour éliminer complètement les traces de chlorure de potassium, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le résidu est une huile jaunâtre (100 g.) qui présente les mêmes caractéristiques que l'huile III précédente.

La chloruration de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique ou de son énoate de potassium se fait avec un très bon rendement et il semble, d'autre part, que le cycle cétoparaconique de l'ester chloré soit plus stable que celui de l'ester bromé, puisque, au cours de la chloruration, nous n'avons pas observé la formation d'acide oxalique, indice de fragilité du cycle. Comme nous l'avons fait pour l'ester bromé, nous allons, dans ce qui suit, étudier l'action des différents agents hydrolysants sur l'ester trichlorométhyl-chlorocétoparaconique.

L'action du bicarbonate de potassium, de l'ammoniaque, de la phénylhydrazine et de la soude à 10 o/o sur le dérivé chloré, ne diffère pas de celle que nous avons observée sur le produit bromé. Nous observons la formation d'acide oxalique et d'une huile jaune clair qui distille sous 18 mm., à 122°, ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et ne fait plus effervescence avec le bicarbonate de potassium. Elle absorbe cependant le brome. Les différents dosages que nous avons effectués nous indiquent que nous sommes en présence de l'ester *trichlorométhyl- α -chloracrylique*.

Dosage de Cl : Tr. o/o : Cl, 55,8. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_4$: 56,3.

Masse moléculaire (cryoscopie acide acétique) : Tr. M, 246-250. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_4$: 252.

L'action de la soude à 33 o/o à froid nous conduit aux mêmes résultats que pour le produit bromé, c'est-à-dire à l'acide trichlorotétrolique (F. 105°). De même, l'action de la soude à 33 o/o à chaud nous conduit à une réaction fortement exothermique, suivie d'inflammation spontanée avec production de noir de fumée.

3. — Essai de décarboxylation des esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo)-cétoparaconique.

Nos essais de préparation de l'ester trichlorométhyl-hydroxy-cétoparaconique à partir des esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo) cétoparaconiques ayant échoué, nous avons cherché à l'obtenir par hydrolyse directe des trichloro (bromo)-méthyl-cétobutyrolactones préparées par simple décarboxylation de leurs esters.

Dans un ballon de 500 cm³, surmonté d'un réfrigérant à reflux, muni d'un dispositif permettant de recueillir les gaz dégagés au cours de la réaction, on chauffe pendant 6 heures 37 g. d'ester bromé (1/10 mol.), avec 200 cm³ d'HCl à 50 o/o. A aucun moment, il ne se forme de solution homogène et il se dégage en tout 100 cm³ de CO₂.

La solution aqueuse séparée de la couche huileuse est neutralisée par le bicarbonate de potassium, puis rendue légèrement acétique. Elle donne un précipité d'oxalate de calcium par addition de chlorure de calcium. Il y a donc eu hydrolyse de l'ester bromé avec coupure oxalique, ce qui explique la résistance de la fonction ester à la décarboxylation. On extrait l'huile à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau pour éliminer toute trace d'HCl, puis séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et recueille un résidu huileux (20 g.) qui distille à 132° sous 18 mm.

Massé moléculaire : (Cryoscopie acide acétique) : Tr. : M. 294. — Calc. pour $C_6H_6O_2Cl_3Br$: 296,5.

Le produit obtenu est donc l'ester trichlorométhyl- α -bromacrylique. Un essai avec l'ester chloré nous a conduit à l'ester trichlorométhyl- α -chloracrylique.

Nous pouvons donc conclure que, sous l'action des acides minéraux à l'ébullition, les esters trichlorométhyl-chloro (ou bromo) cétoparaconiques sont immédiatement hydrolysés, avec double ouverture du cycle et production, d'une part, d'acide oxalique, et d'autre part, d'ester trichlorométhyl- α -chloro (ou bromo)-acrylique. Pour cette raison, ils ne peuvent donner lieu à la réaction habituelle de coupure cétonique des esters β -cétoniques. Cependant, il convient de noter que J. Suprin (ester phényl chloro-cétoparaconique) et G. Fischhof (esters bromo-ou chloro-cétoparaconiques) ont réussi à obtenir les produits de décarboxylation correspondants, c'est-à-dire les halogéno-cétobutyrolactones.

Nous avons, dans le chapitre précédent, décrit les différents essais tentés pour parvenir à la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone en prenant comme point de départ l'ester bromé ou l'ester chloré. Devant les résultats négatifs obtenus, nous avons emprunté une nouvelle voie qui consiste à passer par la trichlorométhyl-cétobutyrolactone, produit de décarboxylation de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

II. — RECHERCHES RELATIVES A L'OBTENTION ET A L'ÉTUDE DE LA TRICHLOROMÉTHYL-CÉTOBUTYROLACTONE

A. — Essais de décarboxylation de l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique.

On chauffe à reflux 30 g. d'ester trichlorométhyl-cétoparaconique avec 100 cm³ d'HCl à 50 o/o. On recueille les gaz qui se dégagent sur une cuve d'eau salée. A aucun moment, au cours du chauffage, la

solution ne devient homogène. Dès que l'esther est devenu pâteux (90°), il est immédiatement attaqué par l'acide et il se produit un abondant dégagement gazeux. On recueille en tout 2 litres de CO_2 . On arrête l'opération lorsqu'il commence à se dégager un peu d'oxyde de carbone, soit après 2 heures environ. A la fin de l'opération, le mélange est séparé en 2 couches : couche aqueuse supérieure, et, au-dessous, masse brunâtre pâteuse. Si on décante à chaud, on constate au cours du refroidissement de la solution aqueuse, la cristallisation d'un produit blanc (3 g.). Quant à la masse brunâtre, elle se solidifie par refroidissement. Un essai de cristallisation dans l'eau ne donne pas de résultat. Dans le chloroforme, le produit est très peu soluble, mais, par contre, les impuretés brunâtres se dissolvent. Il est ainsi possible de purifier ce produit par simple lavage ; deux lavages successifs permettent d'obtenir un beau produit blanc fondant à 186° , qui donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Il fixe le brome et ne fait pas effervescence avec le bicarbonate de potassium avec lequel il donne une coloration jaune.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 27,2. — Calc. pour $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$: 27,5. — Tr. o/o : H, 1,2. — Calc. pour $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$: 1,4.

Le produit obtenu est donc bien la trichlorométhyl-cétobutyrolactone. Si, dans notre cas, et aussi dans celui de G. Fischhof (ester cétoparaconique), la décarboxylation se fait aisément, elle n'a pu, au contraire, être réalisée jusqu'ici avec les esters phényl-cétoparaconiques (J. Suprin) et hexyl-cétoparaconiques (R. Ritter).

B. — Essai d'halogénéation de la trichlorométhyl-cétobutyrolactone et de substitution du groupe hydrogène à l'atome d'halogène.

a) Action du brome sur la trichlorométhyl-cétobutyrolactone. — Comme nous l'avons indiqué précédemment, la kétobutyrolactone fixe directement le brome avec formation d'un produit de substitution dont nous avons fait l'étude.

On coule goutte à goutte sur 43 g. de trichlorométhyl-cétobutyrolactone ($1/5$ mol.) mis en suspension dans 430 cm^3 environ d'eau, 16 cm^3 de brome. Au début, le brome est rapidement absorbé et la masse solide devient d'abord pâteuse, puis liquide. Il se forme alors deux couches : une couche supérieure aqueuse, une couche inférieure huileuse. La fin de la réaction est marquée par la persistance de la coloration brune de la couche aqueuse. On élimine l'excès de brome et d' HBr , en faisant passer un courant d'air dans le mélange. Après décantation, on reprend la couche huileuse à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium et évaporée. On recueille un résidu huileux de 60 g., lequel, sous vide sulfurique,

laisse peu à peu déposer un produit cristallisé jaunâtre, fondant après recristallisation à 60° . Il fait effervescence avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer, ce qui conduit à lui attribuer une structure éolique. Le produit est recristallisé trois fois dans le chloroforme, sans variation de point de fusion ; le produit, bien blanc, est alors analysé.

Dosages de C et de H : Tr. o/o : C, 20,2. — Calc. pour $C_5H_2OCl_3Br$, 20,2. — Tr. o/o : H, 0,7. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 0,67.

P. M. (titrimétrie) : Tr. : M, 290-298. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 296,5.

Dosages de Cl et de Br : Tr. o/o : Cl, 36,5. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$: Cl, 35,9. — Tr. o/o : Br, 26,6. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$: Br, 26,9.

Nous sommes donc bien en présence de la *trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone*

b) *Action du bicarbonate de potassium sur la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone.* — Comme nous l'avons remarqué auparavant, la bromocétobutyrolactone fait effervescence avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et donne une solution jaune dans laquelle nous n'avons pas trouvé d'acide oxalique, ce qui prouve la grande stabilité du cycle céto-butyrolactonique (l'acide ascorbique lui-même résiste aux agents hydrolysants tels que la soude concentrée). C'est en voulant reprécipiter la bromocétobutyrolactone de cette solution par HCl à 50 o/o que nous avons effectivement constaté la précipitation d'une huile qui, peu à peu, se solidifiait, mais qui, une fois recristallisée dans le chloroforme ne fondait plus à 58° , mais à 148° . Ce produit donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer et fait aussi effervescence avec CO_2HK .

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 20,8. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 20,2. — Tr. o/o : H, 0,81. — Calc. pour $C_5H_2O_3Cl_3Br$, 0,67.

Il résulte de ces analyses que la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone existe sous deux formes isomériques fondant l'une à 58° , l'autre à 148° . Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis la trichlorométhyl-bromocétobutyrolactone, ne nous ont pas permis d'obtenir la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone. Ces derniers essais seront cependant repris.

CONCLUSIONS

Nous avons montré, au cours des recherches décrites dans notre exposé, que les aldéhydes acycliques renfermant un ou plusieurs atomes d'halogènes dans leur chaîne, ainsi que les aldéhydes alcools acycliques

pouvaient se condenser avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique pour donner naissance à des esters alcoyl-cétoparaconiques. Nous avons ainsi établi avec R. Durand et G. Fischhof (formol), R. Ritter (œnanthol), J. Suprin (aldéhyde benzoïque) que les aldéhydes en milieu aqueux et à température ordinaire peuvent se condenser avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique suivant la théorie émise par H. Gault selon laquelle les aldéhydes réagissent avec les composés énoles sous leur forme d'hydrate.

D'autre part, en rapprochant les résultats de nos recherches de ceux de R. Durand, G. Fischhof, J. Suprin, R. Ritter, nous avons essayé de déterminer l'influence de la présence et de la nature de la chaîne latérale sur le comportement chimique du cycle cétolactonique et nous avons constaté les faits suivants :

Il semble que l'on puisse grouper les quatre séries de composés cétoparaconiques étudiés en deux catégories que nous représentons ci-après par leurs premiers termes :

1° L'ester cétoparaconique et l'ester trichlorométhyl-cétoparaconique :

2° L'ester phénylcétoparaconique et l'ester hexyl-cétoparaconique.

La substitution de l'atome d'hydrogène énoles des esters cétoparaconiques par un atome d'halogène confère au cycle cétolactonique une extrême fragilité. Néanmoins, cette fragilité est nettement plus grande dans la première catégorie puisque nous constatons une rupture du cycle au cours même de la préparation de ces esters bromés, alors que la bromuration des esters de la deuxième catégorie ne provoque aucune rupture du cycle.

La fragilité des esters halogénés nous a d'ailleurs permis de mettre au point une méthode de préparation des esters α -bromacryliques $R - CH = CBr - CO_2C_2H_5$ par simple action de l'ammoniaque sur les esters bromés ou chlorés.

En outre, les esters cétoparaconiques se décarboxylent très aisément lorsqu'ils appartiennent à la première catégorie, en donnant naissance aux cétobutyrolactones correspondantes, alors que les esters de la deuxième catégorie donnent lieu à des réactions de décomposition sans qu'il ait été possible jusqu'à présent d'isoler les cétobutyrolactones.

Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis la trichlorométhyl-bromo-cétobutyrolactone ne nous ont pas permis d'obtenir la trichlorométhyl-hydroxy-cétobutyrolactone : ces derniers essais seront cependant repris.

SUR LES ESTERS γ -ARYL- α -CÉTOPARACONIQUES

Par J. SUPRIN

PREMIÈRE PARTIE

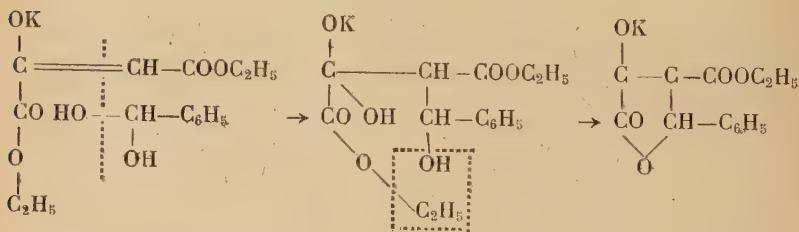
PRÉPARATION DES ESTERS γ -ARYLCÉTOPARACONIQUES

Nous avons cherché à appliquer pour l'obtention de ces esters la méthode précédemment décrite de préparation du premier terme de la série des esters cétoparaconiques ⁽¹⁾, en fixant directement l'aldéhyde aromatique en milieu aqueux sur l'énolate alcalin de l'ester oxalacétique.

1° CONDENSATION DE L'ESTER OXALACÉTIQUE AVEC LE BENZALDÉHYDE ⁽²⁾. — La condensation de l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique avec le benzaldéhyde s'effectue selon un processus tout à fait analogue à celui de la condensation avec le formol ⁽³⁾.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la réaction peut s'établir en phase aqueuse en raison de la solubilité, si faible soit-elle, du benzaldéhyde dans l'eau (1 partie de benzaldéhyde pour 300 parties d'eau) ⁽³⁾.

D'autre part, la suspension formée est nettement neutre pendant la durée de la condensation. C'est-à-dire que dans les conditions de l'essai, l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique ne subit aucune hydrolyse et que, par conséquent, la réaction de cétolisation ne s'effectue pas sous l'influence catalytique de la potasse que cette hydrolyse aurait pu libérer.



⁽¹⁾ H. GAULT et R. DURAND, *C. R.*, 1943, 246, 848-860.

⁽²⁾ H. GAULT et J. SUPRIN, *C. R.*, 1946, 222, 86-88 et 185-186.

⁽³⁾ FLUCKIGER, *Archiv der Pharmacie*, 207, 103.

MODE OPÉRATOIRE. — 226 g. d'énolate oxalacétique de potassium (1 mol.) sont mis en suspension dans 800 cm³ d'eau, à la température ordinaire, de façon à obtenir une bouillie fluide.

La bouillie ainsi préparée est agitée pendant trois heures au moins avec 116 g. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé (1,1 mol.).

La seule modification visible que l'on observe au cours de la condensation est une disparition progressive de la coloration jaunâtre de l'énolate. Le produit solide final est l'énolate de potassium de l'ester phényl-cétoparaconique formé que l'on essore et lave à l'alcool pour éliminer le benzaldéhyde qui n'a pas réagi.

Cet énoate est ensuite agité pendant une demi-heure avec 250 g. d'acide chlorhydrique à 50 o/o pour libérer l'ester phényl-cétoparaconique : $C_{13}H_{12}O_5$.

Après essorage et lavage à l'eau, on obtient 208 g. d'un produit presque pur que l'on peut purifier plus complètement par recristallisation dans l'alcool. Il fond à 104-105°. Rendement 84 o/o.

CARACTÉRISATION DU PRODUIT OBTENU. — Nous avons aussi préparé l'ester phényl-cétoparaconique suivant les techniques indiquées par Wislicenus ⁽¹⁾ d'une part et par H. Gault ⁽²⁾ d'autre part.

1) Dans un mélange de 106 g. de benzaldéhyde (1 mol.) et de 188 g. d'ester oxalacétique sec (1 mol.) fraîchement préparé à partir de l'énolate de potassium, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique séché par passage dans un flacon laveur à acide sulfurique. Le mélange de benzaldéhyde et d'ester oxalacétique est légèrement chauffé au début de la réaction pour obtenir une absorption rapide ; il est refroidi ensuite par un mélange de glace et de sel, jusqu'à saturation totale. Quand l'absorption est terminée, le mélange est abandonné pendant vingt-quatre heures à l'abri de l'humidité, après quoi il se prend en masse.

L'ester phényl-cétoparaconique formé est essoré et lavé à l'eau, puis séché : 174 g. Après recristallisation dans l'alcool, il fond à 104-105°. Rendement 70 o/o.

Le mélange de l'ester phényl-cétoparaconique, ainsi préparé, avec le produit solide obtenu par condensation du benzaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique en suspension aqueuse fond à 104-105°.

Ce dernier produit est donc bien l'ester phényl-cétoparaconique.

2) Dans un mélange de 106 g. de benzaldéhyde (1 mol.) et de 188 g. d'ester oxalacétique (1 mol.) préparé comme précédemment à partir de l'énolate de potassium, on verse en une seule fois, sans refroidir, une quantité équimoléculaire de diéthylamine, soit : 121 g.

(¹) W. WISLICENUS, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, 1892, 25, 3448 ; 1893, 26, 2144.

(²) H. GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, [3] 1906, 35, 1266.

Il se produit un échauffement notable. Le liquide se colore en bleu foncé et se prend en masse. Le produit solide formé est repris par un peu d'alcool, essoré, lavé à l'alcool, dans lequel on le recristallise.

On obtient ainsi des cristaux blancs fondant en se décomposant vers 165° et qui ont été caractérisés par H. Gault comme étant l'énolate de diéthylamine de l'ester phényl-cétoparaconique (1).

Il suffit d'agiter la solution étherée de cet énolate avec de l'acide sulfurique à 20 o/o pour obtenir un liquide qui se prend en masse par refroidissement et qui a été identifié avec l'ester phényl-cétoparaconique. Le rendement est quantitatif.

Cet ester phényl-cétoparaconique, après recristallisation dans l'alcool, fond à 104-105°.

Le mélange avec le produit obtenu par condensation du benzaldéhyde avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique en suspension aqueuse, fond à 104-105°. On identifie donc ainsi le produit avec l'ester phényl-cétoparaconique.

2° CONDENSATION DE L'ESTER OXALACÉTIQUE AVEC L'ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — H. Gault avait déjà condensé l'ester oxalacétique avec l'aldéhyde salicylique en opérant en présence d'acide chlorhydrique ou en passant par l'intermédiaire de l'énolate de diéthylamine, mais il avait obtenu le salicylidène-monoxalacétate d'éthyle ou son chlorhydrate et non l'ester *o*-hydroxycétoparaconique (1).

Le mécanisme de cette réaction trouve encore son explication dans l'hypothèse de la formation du cétole instable, mais dans ce cas particulier, au lieu qu'il s'élimine une molécule d'alcool entre le groupe hydroxyle et le groupe carboxyle, il s'élimine une molécule d'eau entre cet hydroxyle et l'atome d'hydrogène de l'atome de carbone voisin.

Nous avons pu préparer l'ester *o*-hydroxyphényl-cétoparaconique : $C_{13}H_{12}O_6$, par condensation directe de l'aldéhyde salicylique avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être décrites pour l'obtention de l'ester phényl-cétoparaconique lui-même. La réaction peut facilement s'établir en phase aqueuse, la solubilité de l'aldéhyde salicylique dans l'eau étant plus grande que celle du benzaldéhyde (2).

MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant trois heures une suspension aqueuse de 226 g. d'énolate de potassium de l'ester oxalacétique (1 mol.) avec 134 g. d'aldéhyde salicylique (1,1 mol.). La totalité de l'ester oxalacétique et de l'aldéhyde salicylique passe en solution aqueuse. On traite alors cette solution par 250 cm³ d'acide chlorhy-

(1) H. GAULT, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1906, 35, 1264.

(2) BEILSTEIN, REINECKE, *Ann. der Chem.*, 128, 179.

drique à 50 o/o. Il se sépare une huile qui cristallise au bout de quelques instants. L'ester *o*-hydroxyphényl-cétoparaconique formé est essoré, lavé à l'alcool et séché : 174 g. Recristallisé dans l'alcool à 50 o/o, il se présente sous forme d'un solide blanc cristallisé qui se décompose vers 155°. Rendement 66 o/o.

Il donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge orangé beaucoup moins intense que celle de l'ester phényl-cétoparaconique. Avec la phénolphthaléine, il donne, en milieu alcalin, une coloration rouge orangé qui est probablement due à la présence de la fonction phénol dans la molécule.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 59,09 ; H, 4,87. — Calc. : C, 59,09 ; H, 4,55.

Titrimétrie. — Tr. M, 263 et 266. — Calc. pour $C_{13}H_{12}O_6$: 264.

DEUXIÈME PARTIE

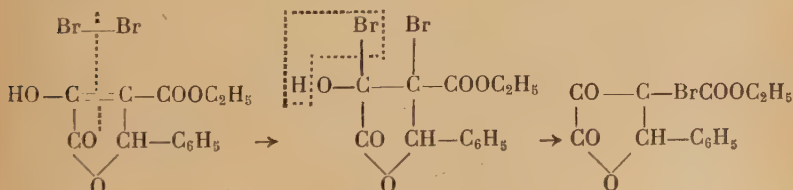
ÉTUDE DU COMPORTEMENT CHIMIQUE DES ESTERS γ -ARYL-CÉTOPARACONIQUES

CHAPITRE PREMIER

I. — ACTION DES HALOGENES

1° BROMURATION DE L'ESTER PHÉNYL-CÉTOPARACONIQUE (1). — Wislicenus avait déjà tenté de bromer l'ester phényl-cétoparaconique en solution dans le chloroforme, mais tous ses essais étaient restés négatifs (2).

Nous avons cependant pu facilement bromer cet ester *en milieu aqueux* et substituer à l'hydrogène acide du complexe β -cétonique un atome de brome. Nous avons ainsi obtenu l'ester phényl-bromo-cétoparaconique $C_{13}H_{11}O_5Br$.



(1) H. GAULT et J. SUPRIN, *Loc. cit.*

(2) W. WISLIGENUS, *Loc. cit.*

La réaction a lieu aussi bien avec l'ester phényl-cétoparaconique lui-même qu'avec l'énolate de potassium correspondant.

MODE OPÉRATOIRE. — On met en suspension aqueuse 248 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 2,5 litres d'eau (soit 1 partie d'ester phényl-cétoparaconique pour 10 parties d'eau). On fait ensuite couler du brome, goutte à goutte, à température ordinaire, en agitant énergiquement. La couleur jaune que le brome communique à la couche aqueuse permet de suivre la marche de l'opération.

La décoloration, très rapide au début, se ralentit vers la fin. Dès que cette coloration est devenue persistante, on considère la bromuration comme terminée. Cette persistance est généralement obtenue lorsque l'on a versé 130 g. soit seulement 80 o/o de la quantité de brome calculée par rapport à l'ester phényl-cétoparaconique mis en œuvre. Il s'est formé une huile que l'on sépare par décantation et extraction étherée. Après lavage à l'eau puis avec une solution d'hypo-sulfite de sodium à 10 o/o pour éliminer toute trace d'acide bromhydrique et de brome, la solution étherée, séchée sur sulfate de sodium, est évaporée au bain-marie. On recueille 295 g. d'une huile rouge orangé, indistillable sans décomposition, même sous vide de 3 mm. de mercure. La décomposition, de cette huile s'accompagne d'un dégagement de brome et d'une séparation d'acide benzoïque ainsi que d'un liquide à odeur fruitée très agréable.

Cette huile ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer immédiatement après la bromuration. Mais, au bout de quelques jours, on perçoit, au contraire, une faible coloration qui s'intensifie avec le temps. A la longue, il se forme au sein de l'huile des cristaux fondant à 104-105° et que nous avons identifiés avec l'ester phényl-cétoparaconique.

L'huile obtenue est donc un mélange d'ester phényl-cétoparaconique et, comme nous l'avons ultérieurement reconnu, d'ester phényl-bromocétoparaconique.

Tous les essais d'obtention de l'ester phényl-bromocétoparaconique pur ayant échoué, nous avons dû renoncer à le caractériser par les méthodes habituelles des dosages élémentaires. Ce sont les réactions de cet ester avec les alcalis qui nous ont confirmé son existence et sa constitution (voir p. 301 à 309).

Dérivé de la fonction cétone. — L'action de la phénylhydrazine ne conduit pas, comme on pourrait s'y attendre, à la phénylhydrazone ou à la phénylpyrazolone, mais détermine simultanément l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β -cétonique avec formation d'ester α -bromocinnamique et d'oxalyphénylhydrazine (voir p. 308).

2° CHLORURATION DE L'ESTER PHÉNYL-CÉTOPARACONIQUE. — La chloruration de l'ester phényl-cétoparaconique a lieu d'une façon analogue

à la bromuration, en milieu aqueux, par fixation du chlore en position 4, sur la double liaison érolique avec élimination simultanée d'acide chlorhydrique et formation de l'ester phénylchlorocétoparaconique $C_{13}H_{11}O_5Cl$.

MODE OPÉRATOIRE. — On forme une suspension aqueuse de 248 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 2,5 litres d'eau (soit 1 partie d'ester phényl-cétoparaconique pour 10 parties d'eau). Puis, en agitant énergiquement, on fait passer un courant de chlore. La solution saturée de chlore est colorée en jaune. Lorsque l'augmentation de poids est de 91 g., la chloruration peut être considérée comme terminée bien que l'on n'observe généralement aucun changement dans l'aspect du produit initial, le produit final étant lui-même solide. Cependant, on note parfois une liquéfaction totale vers le milieu de l'opération, mais dans ce cas encore le produit final cristallise toujours. Il suffit alors d'essorer le produit obtenu et de le laver à l'eau jusqu'à disparition de toute trace de chlore et d'acide chlorhydrique dans l'eau de lavage; on recueille 277 g. d'un produit blanc, fondant à 85-86° après recristallisation dans l'eau bouillante dans laquelle il n'est d'ailleurs que peu soluble, et ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer. Rendement 92 o/o.

Ce produit que nous avons caractérisé comme étant le monohydrate de l'ester phénylchlorocétoparaconique présente plusieurs différences avec l'ester phénylbromocétoparaconique:

D'une part, il est solide et cristallisé, d'autre part, nous sommes assuré qu'il ne contient plus d'ester phényl-cétoparaconique contrairement à l'ester phényl-bromocétoparaconique (voir p. 298) puisqu'il ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Le rendement est d'ailleurs presque quantitatif, ce qui implique la disparition totale de l'ester phényl-cétoparaconique.

L'ester phényl-chlorocétoparaconique est peu soluble dans l'eau à froid, mais davantage à chaud ce qui permet de le recristalliser.

Il faut cependant éviter de le laisser trop longtemps en contact avec l'eau bouillante, car il s'hydrolyse à la longue avec séparation d'acide oxalique et de benzaldéhyde (voir p. 300).

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 51,62 ; H, 4,32. — Calc. : C, 51,91 ; H, 3,99 pour $C_{13}H_{11}O_5Cl$, H_2O .

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 11,40. — Calc. : 11,81.

Dérivé de la fonction cétone. — L'action de la phénylhydrazine détermine simultanément, comme pour l'ester phényl-bromocétoparaconique, l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β -cétonique avec formation d'ester isochlorocinnamique et d'oxalylphénylhydrazine (voir p. 312).

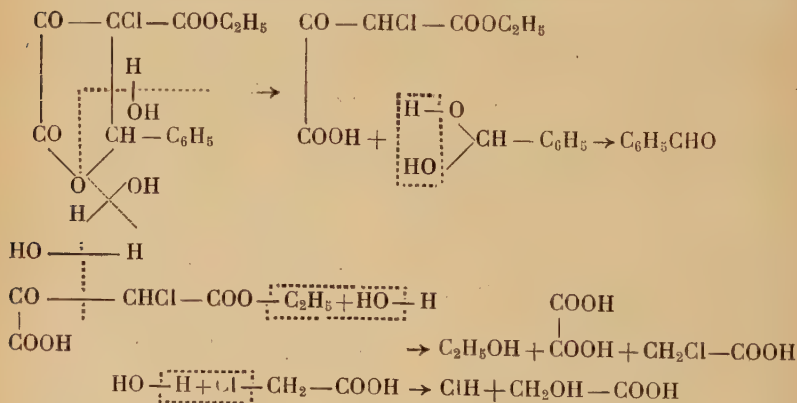
II. — ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS γ -ARYL HALOGÉNOCÉTOPARACONIQUES

A. — Action de l'eau.

ACTION DE L'EAU SUR L'ESTER PHÉNYL-CHLOROCÉTOPARACONIQUE. — Toutes les réactions des agents d'hydrolyse alcalins et acides avec les esters aryl-halogénocétoparaconiques ayant lieu en phase aqueuse, nous avons été amené à étudier séparément l'action de l'eau seule sur ces esters.

A la température ordinaire, même après un contact d'une quinzaine de jours, l'eau ne réagit pas avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique d'ailleurs presque insoluble. A l'ébullition, il se produit une réaction d'hydrolyse qui aboutit à la formation de benzaldéhyde, d'acide oxalique, d'acide chlorhydrique et probablement d'acide glycolique et d'alcool.

Voici l'hypothèse que nous suggérons pour expliquer cette réaction :



L'action hydrolysante se porte en premier lieu sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel en déterminant l'ouverture du cycle lactonique avec formation du monoester monochloroxalacétique et, en même temps, la libération de l'aldéhyde primitif.

Le monoester monochloroxalacétique ainsi formé se décompose en alcool, acide oxalique et acide chloracétique ⁽¹⁾. L'acide chloracétique est à son tour hydrolysé en acide glycolique ⁽²⁾.

⁽¹⁾ PERATONER, *Gazetta Chimica Italiana*, 22, II, 38.

⁽²⁾ PIRIA, *Ann. der Chem.*, 30, 155.

N. B. — Nous n'avons pas décelé la présence de ce dernier acide dans les produits de cette réaction dont nous n'avons pas poursuivi l'étude approfondie. Mais nous admettons cette hypothèse comme d'autant plus vraisemblable que nous n'avons pas non plus identifié parmi ces produits ni le monochloracétate d'éthyle ni l'acide monochloracétique et que nous avons noté la présence d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse.

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe 60 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique avec 200 cm³ d'eau en vérifiant qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux au cours de la réaction. Après 8 heures de chauffage, l'ester phényl-chlorocétoparaconique est presque entièrement transformé en un liquide que l'on reprend à l'éther après avoir neutralisé la forte acidité de la solution aqueuse par une solution saturée de bicarbonate de potassium. Après lavage à l'eau puis séchage sur sulfate de sodium, la solution étherée abandonne par évaporation 18 g. d'un liquide neutre à odeur caractéristique de benzaldéhyde que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 150-176° : 2 g. ;	Fraction 3 : 180-182° : 1 g.	
Fraction 2 : 177-179° : 13 g. ;	Résidu et pertes : 2 g.	Total : 18 g.

La deuxième fraction est identifiée avec le benzaldéhyde : Rendement 85 o/o.

On caractérise dans la solution aqueuse, neutralisée par le bicarbonate de potassium, la présence de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique.

B. — Action des agents d'hydrolyse alcalins.

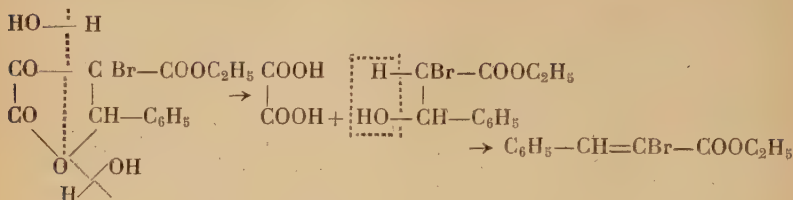
Ester phényl-bromocétoparaconique.

I. — ACTION DU BICARBONATE DE POTASSIUM ⁽¹⁾. — Nous avons cherché à utiliser le bicarbonate de potassium pour séparer l'ester phényl-bromocétoparaconique neutre de l'ester phényl-cétoparaconique acide sous forme de sel de potassium.

Or, le bicarbonate de potassium détermine une ouverture du cycle lactonique en même temps qu'une coupure acide du complexe β -cétonique, avec formation d'acide oxalacétique et d'ester α -bromo

(1) H. GAULT et J. SUPRIN, *Loc. cit.*

β hydroxyphényl-propionique qui se deshydrate immédiatement en ester α -bromocinnamique.



MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant une demi-heure à la température ordinaire une solution étherée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 625 g. d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potassium (2,5 mol.). La solution étherée abandonne par évaporation un produit liquide neutre : 120 g. que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 158-167° : 9 g. ; Fraction 3 : 173-186° : 6 g.
 Fraction 2 : 168-172° : 98 g. ; Résidu et pertes : 7 g. Total : 120. g

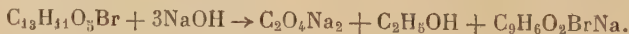
Le point d'ébullition de la deuxième fraction et les analyses nous ont permis de l'identifier avec l'ester α -bromocinnamique (1). Rendement 94 o/o.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 50,91 ; H, 4,82. — Calc. : C, 51,76 ; H, 4,31.

Dosage de brome : Tr. o/o : Br, 30,91. — Calc. : 31,76.

Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique) : Tr. : 254. — Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$: 255.

2. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o à 0°. — L'action de la soude caustique concentrée à froid conduit directement à l'acide α -bromocinnamique, par le mécanisme qui vient d'être exposé précédemment.



MODE OPÉRATOIRE. — On verse par fractions, en agitant, 240 g. de soude caustique à 33 o/o (4 mol.) dans 128 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) en refroidissant par un mélange de glace et de sel. Il se sépare un produit solide. On continue à agiter pendant deux ou trois heures et on abandonne ensuite le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il se prenne en masse. Il suffit de le

(1) AUSCHÜTZ, SELDEN, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, 20, 1384.

traiter par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o et de filtrer l'acide α -bromocinnamique (109 g.) qui, recristallisé dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué ⁽¹⁾ ⁽²⁾, fond à 130-131°. Rendement 96 o/o.

Les analyses confirment que nous avons bien obtenu l'acide α -bromocinnamique.

D'autre part, les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-bromocétoparaconique mis en œuvre.

Dosage de C et de H : Tr. o/o : C, 47,21 ; H, 3,43. — Calc. : C, 47,58 ; H, 3,08.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 35,11. — Calc. : 35,20.

Poids moléculaire (Titrimétrie) : Tr. : 225 et 226. — Calc. : 227 pour C₉H₇O₂Br.

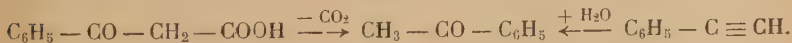
3. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 10 o/o à 90°. — L'action hydrolysante des lessives de soude caustique diluées à 90° donne naissance à un mélange en proportions inégales d'acide phénylpropionique et d'acétophénone.

Voici le mécanisme de la formation probable de ces deux composés :

1° *Mécanisme de la formation de l'acide phénylpropionique*. — Une scission totale du groupe oxalique se manifeste en premier lieu par coupure acide du complexe β -cétonique et ouverture simultanée du cycle lactonique. La bromhydrine formée perd spontanément une molécule d'eau avec formation d'acide α -bromocinnamique qui, par élimination d'hydracide, se transforme en acide phénylpropionique ⁽²⁾.



2° *Mécanisme de la formation de l'acétophénone*. — On peut donner de la réaction globale de passage de l'ester phényl-bromocétoparaconique à l'acétophénone, deux explications différentes basées sur la formation intermédiaire, au cours de la réaction, soit de l'acide benzoylacétique, soit du phénylacétylène. Ces deux composés sont en effet susceptibles d'engendrer l'acétophénone, le premier par décarboxylation, le deuxième par hydratation.

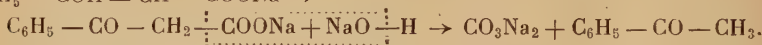
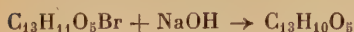


Acide benzoylacétique. — On conçoit qu'il puisse prendre naissance, à partir de l'ester phényl-bromocétoparaconique, par l'une ou l'autre des réactions suivantes.

⁽¹⁾ KINNICUTT, *Amer. Chim. J.*, 5, 385.

⁽²⁾ GLASER, *Ann. der Chem.*, 154, 146.

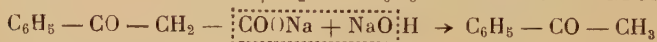
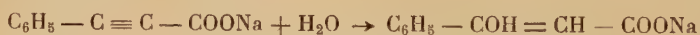
a) Elimination préalable d'acide bromhydrique avec ouverture consécutive du cycle.



Dans ce cas on peut admettre que la soude détermine en premier lieu l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, puis ensuite la scission du groupe oxalique par coupure acide du complexe β -cétonique et ouverture du cycle de l'acide lactone éthylénique formé.

L'acide benzoylacétique qui prend ainsi naissance se dédouble enfin en acétophénone et gaz carbonique ⁽¹⁾.

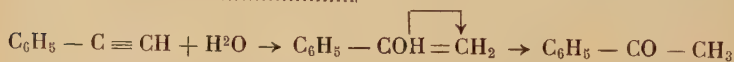
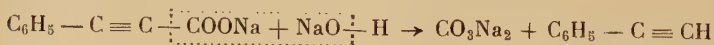
b) Ouverture préalable du cycle avec élimination consécutive d'acide bromhydrique.



On sait, d'après les travaux de Perkin ⁽¹⁾, travaux que nous avons nous-même reproduits (voir p. 306) que l'acide phényl-propiolique s'hydrolyse très facilement, sous l'action de l'acide sulfurique ou des bases alcalines en acide benzoylacétique, lequel se décarboxyle spontanément en acétophénone ⁽¹⁾.

C'est ce mécanisme que nous considérons comme étant le plus vraisemblable.

Phénylacétylène. — Nous pouvons admettre, d'autre part, que l'acide phényl-propiolique engendre, par décarboxylation, le phénylacétylène susceptible de s'hydrater en acétophénone.



L'acide phényl-propiolique, par perte d'une molécule de gaz carbonique, se transforme avec un bon rendement en phénylacétylène par simple chauffage à l'autoclave avec de l'eau à 125° ⁽²⁾.

D'autre part, Desgrez a réussi à hydrater en acétophénone le phénylacétylène en le chauffant pendant plusieurs heures avec de l'eau en tubes scellés à 325° ⁽³⁾.

⁽¹⁾ PERKIN, *Journ. of the Chem. Soc. of London*, 1884, 45, 177

BECKMANN (PAUL), *Ann. der Chem.*, 1891, 226, 17.

⁽²⁾ GLASER, *Ann. der Chem.*, 154, 151.

⁽³⁾ DESGREZ, *Ann. de Chimie et de Physique*, [7], 3, 231.

Cette température différant beaucoup de la température à laquelle a lieu la réaction décrite ci-dessous, nous ne considérons pas cette explication comme très vraisemblable.

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe au bain-marie pendant trois heures, en agitant un mélange de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 1 000 g. d'une lessive de soude à 10 o/o (3 mol.).

La couche huileuse d'ester bromé disparaît progressivement; on extrait à l'éther, lave la solution étherée à l'eau et à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 3 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone qui distille à 200° ⁽¹⁾ à la pression ordinaire.

Le produit obtenu a été identifié avec l'acétophénone. Rendement 5 o/o environ.

Par acidification des eaux alcalines, il se sépare 65 g. d'un produit solide blanc, acide, qui, recristallisé dans l'eau ⁽²⁾, fond à 136-137° et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique ⁽³⁾. Rendement 90 o/o.

Les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-bromocétoparaconique mis en réaction.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 74,34; H, 4,21. — Cal. : C, 73,97; H, 4,11.
Poids moléculaire (titrimétrie) : Tr. : 146 et 147; Calc. : 146 pour $C_9H_6O_2$.

4. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o A 110°. — Nous avons cherché à rendre quantitative la formation d'acétophénone obtenue, en faisant agir la soude à 10 o/o à la température de bain-marie sur l'ester phényl-bromocétoparaconique (voir p. 303).

Nous y sommes parvenu en opérant dans les conditions suivantes :

MODE OPÉRATOIRE. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 66 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) et de 480 g. de soude caustique à 33 o/o (20 mol.), soit quatre fois la quantité théorique, et maintient à l'ébullition (110°) pendant deux heures. L'ester phényl-bromocétoparaconique se dissout immédiatement. Puis il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave à la solution étherée à l'eau, puis à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 21 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 153-197° : 2 g.; Fraction 3 : 203-230° : 1 g.;
 Fraction 2 : 198-202° : 16 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 21 g.

⁽¹⁾ BRUHL, *Journal für Prakt. Chemie* [2], 50, 131.

⁽²⁾ GLASER, *Ann. der Chem.*, 154, 141;

HAUSHOFER, *Journal of the Chem. Soc. of London*, 45, 173.

⁽³⁾ GLASER, *Ann. der Chem.*, 154, 140.

La première fraction semble essentiellement constituée par du benzaldéhyde dont elle a l'odeur caractéristique. La deuxième fraction est identifiée avec l'acétophénone.

Par acidification chlorhydrique des eaux-mères alcalines, il se dégage du gaz carbonique, en même temps qu'il se sépare 2 g. d'un solide blanc, acide, qui, recristallisé dans l'eau ⁽¹⁾ fond à 136-137° ⁽²⁾ et que nous avons identifié avec l'acide phényl-propiolique. Rendement 7 o/o.

ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o SUR L'ACIDE PHÉNYL-PROPIOLIQUE. — Afin d'élucider le mécanisme de la formation de l'acétophénone à partir de l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous avons repris les travaux de Perkin ⁽³⁾ et étudié l'action de la soude caustique concentrée sur l'acide phényl-propiolique.

Cette réaction engendre de l'acétophénone, ce qui justifie le mécanisme que nous avons admis pour expliquer les réactions précédentes (voir p. 303).

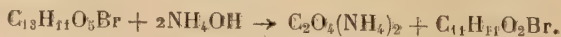
MODE OPÉRATOIRE. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 26 g. d'acide phényl-propiolique (1 mol.) avec 480 g. de soude caustique à 33 o/o (20 mol. soit 10 fois la quantité théorique) et maintient à l'ébullition pendant deux heures; l'acide phényl-propiolique se dissout et il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave la solution étherée à l'eau, sèche et distille l'éther. On recueille 23 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone, que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 170-197° : 2 g.; Fraction 3 : 203-210° : 1 g.;

Fraction 2 : 198-202° : 18 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 23 g.

Le produit obtenu a été identifié avec l'acétophénone. Rendement 96 o/o.

5. ACTION DE L'AMMONIAC. — En faisant agir l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique sur l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous avons noté une réaction identique à celle du bicarbonate de potassium avec formation d'ester α -bromocinnamique et d'oxalate d'ammonium.



MODE OPÉRATOIRE. — A une solution de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) dans 150 cm³ d'éther on ajoute, en agitant et en refroidissant extérieurement par de l'eau, 125 g. d'ammoniaque

⁽¹⁾ GLASER, *Loc. cit.*

⁽²⁾ GLASER, *Loc. cit.*

⁽³⁾ PERKIN, *Loc. cit.*

à 17 o/o (2,5 mol.). Il se produit un fort échauffement en même temps qu'une précipitation immédiate d'oxalate neutre d'ammonium. Après filtration immédiate et lavage du précipité à l'éther, on décante la solution étherée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 122 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 155-168° : 8 g. ; Fraction 3 : 173-191° : 7 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 101 g. ; Résidu et pertes : 6 g. ; Total 123 g.

La deuxième fraction a été identifiée à l'ester α -bromocinnamique (1).

6. ACTION DU CARBONATE DE CALCIUM. — Nous avons, au cours de la bromuration de l'ester phényl-bromocétoparaconique, utilisé le carbonate de calcium précipité ou sous forme de marbre pour neutraliser l'acide bromhydrique libéré, au fur et à mesure de sa formation, afin d'obtenir un meilleur rendement.

Or, nous avons constaté, au cours de cette opération, qu'il se formait, avec tout au moins le carbonate de calcium précipité, de l'ester α -bromocinnamique et de l'oxalate de calcium.



MODE OPÉRATOIRE. — On agite une solution étherée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 75 g. de carbonate de calcium précipité (1,5 mol.). Après 10 heures d'agitation, on filtre et lave l'insoluble à l'éther. On décante la solution étherée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 125 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 139-168° : 12 g. ; Fraction 3 : 173-190° : 9 g. ;
Fraction 2 : 169-172° : 81 g. ; Résidu et pertes : 23 g. ; Total : 125 g.

On identifie la deuxième fraction à l'ester α -bromocinnamique (1).

On note, au début de la distillation, une décomposition partielle du produit qui renferme encore un peu d'ester phényl-bromocétoparaconique. Cet ester est indistillable sans décomposition, ce qui explique l'importance du résidu et des pertes.

Ester α -bromocinnamique récupéré : 64 o/o.

L'insoluble est constitué par un mélange de carbonate de calcium qui n'a pas réagi et d'oxalate de calcium.

7. ACTION DE L'OXYDE DE ZINC. — Nos recherches en vue d'éliminer l'atome de brome de l'ester phényl-bromocétoparaconique par action

(1) ANSCHÜTZ, SELDEN, *Loc. cit.*

de l'oxyde de zinc nous ont conduit à une réaction analogue à celles déjà exposées ci-dessus. Il se forme de l'oxalate de zinc et de l'ester α -bromocinnamique.



MODE OPÉRATOIRE. — On agite une solution éthérée de 164 g. d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) avec 60 g. d'oxyde de zinc pulvérulent (1.5 mol.). Après douze heures d'agitation, on filtre et lave l'insoluble à l'éther, puis à l'eau où il se dissout partiellement. Il ne reste plus alors sur le filtre que l'oxyde du zinc non entré en réaction.

La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium abandonne par évaporation 135 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 128-168° : 15 g. ; Fraction 3 : 173-190° : 8 g. ;

Fraction 2 : 169-172° : 70 g. ; Résidu et pertes : 42 g. ; Total : 135 g.

On identifie la deuxième fraction à l'ester α -bromocinnamique (¹).

Comme dans l'essai 6, on note, au début de la distillation, une décomposition du liquide due au fait qu'il renferme de l'ester phényl-bromocétoparaconique non entré en réaction avec l'oxyde de zinc. Ester α -bromocinnamique récupéré : 55 o/o.

Les eaux-mères renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester α -bromocinnamique obtenu.

8. ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — En cherchant à préparer la phénylhydrazone de l'ester phényl-bromocétoparaconique, nous nous sommes rendu compte, comme nous l'avons déjà dit plus haut (voir p. 298) que la phénylhydrazine agissait comme les alcalis en déterminant simultanément l'ouverture du cycle lactonique et la coupure acide du complexe β -cétonique avec formation d'ester α -bromocinnamique et d'oxalylphénylhydrazine.



La réaction entre phénylhydrazine et ester phényl-bromocétoparaconique est instantanée et fortement exothermique, elle est plus lente si l'on opère en solution alcoolique.

MODE OPÉRATOIRE. — A 33 g. d'une solution alcoolique d'ester phényl-bromocétoparaconique (1 mol.) on ajoute 22 g. de phénylhydrazine (2 mol.). On agite, puis laisse reposer quelques heures. L'oxalylphénylhydrazine cristallise. Elle est essorée de la solution alcoolique et lavée à l'alcool : 25 g. Après recristallisation dans l'alcool

(¹) ANSCHÜTZ, SELDEN, *Loc. cit.*

à 50 o/o, elle se présente sous la forme d'un produit blanc, cristallisé en paillettes brillantes, inaltérables à l'air, et fondant vers 190° en se décomposant ⁽¹⁾. Rendement en oxalylphénylhydrazine : 93 o/o.

La solution alcoolique évaporée laisse 23 g. d'un résidu liquide que l'on distille à 170° sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 157-168° : 2 g. ; Fraction 3 : 173-186° : 1 g. ;

Fraction 2 : 169-172° : 17 g. ; Résidu et pertes : 3 g. ; Total : 23 g.

On identifie la deuxième fraction avec l'ester α -bromocinnamique ⁽²⁾. Rendement en ester α -bromocinnamique : 94 o/o.

Ester phényl-chlorocétoparaconique.

Tous les agents d'hydrolyse alcalins réagissent sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique en conduisant à des résultats analogues à ceux déjà enregistrés pour l'ester phényl-bromocétoparaconique.

Aussi nous passerons sur le mécanisme de ces réactions, il suffira de se reporter à ce qui a déjà été exposé en détail à propos de l'étude de l'action des alcalis sur l'ester phényl-bromocétoparaconique.

I. — ACTION DU BICARBONATE DE POTASSIUM

MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant une demi-heure à la température ordinaire une solution éthérée de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 625 g. d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de potassium (2,5 mol.). La solution éthérée abandonne par évaporation un produit liquide neutre : 100 g. que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 140-147° : 5 g. ; Fraction 3 : 153-172° : 7 g. ;

Fraction 2 : 148-152° : 85 g. ; Résidu et pertes : 6 g. ; Total : 100 g.

Le point d'ébullition de la deuxième fraction et les analyses permettent de l'identifier à l'ester *iso*- α -chlorocinnamique ⁽³⁾.

La solution aqueuse renferme de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester *iso*- α -chlorocinnamique formée. Rendement 95 o/o.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 72,11 ; H, 5,72. — Calc. : C, 62,71 ; H pour $C_{11}H_{11}O_2Cl$: 5,23.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 16,43. — Calc. : 16,86.

⁽¹⁾ E. FISCHER, *Ann. der Chem.*, **190**, 131.

BULOW, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, **35**, 3688.

⁽²⁾ ANSCHÜTZ, SELDEN, *Loc. cit.*

⁽³⁾ WALKER JAMES, *Journal of the Chem. Soc. of London*, **115**, 1246.

2. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o à 0°

MODE OPÉRATOIRE. — On verse par fractions, en agitant, 240 g. de soude caustique à 33 o/o (4 mol.) sur 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.), en refroidissant par un mélange de glace et de sel. L'ester phényl-chlorocétoparaconique se dissout. On continue d'agiter pendant deux ou trois heures, puis on abandonne le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce qu'il se prenne en masse. Il suffit ensuite de le traiter par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o et de filtrer l'acide *iso-α*-chlorocinnamique formé (88 g.) qui, recristallisé dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué ⁽¹⁾, fond à 110-111° ⁽¹⁾ et ⁽²⁾. Rendement : 96 o/o.

D'autre part, les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-chlorocétoparaconique mis en œuvre.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 58,72; H, 3,85. — Calc. : C, 59,18; H, 3,83 pour C₉H₇O₂Cl :

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 19,02. — Calc. : 19,45.

Poids moléculaire (Titrimétrie). — Tr. : 184 et 184. — Calc. pour C₉H₇O₂Cl : 182,5.

3. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o à 90°. — L'action hydrolysante des lessives de soude caustique concentrée à 90° donne naissance à un mélange en proportions inégales d'acide phénylpropionique et d'acétophénone.

Le mécanisme de la formation de ces deux composés a déjà été exposé (voir p. 303).

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe au bain-marie pendant trois heures, en agitant, un mélange de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 600 g. de lessive de soude à 33 o/o (10 mol.), soit deux fois et demie la quantité théorique. La couche huileuse d'ester chloré fondu disparaît progressivement.

On extrait à l'éther, lave la solution étherée à l'eau et à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 5 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone qui distille à 200° ⁽³⁾ à la pression ordinaire. Le produit a été identifié à l'acétophénone. Rendement 2 o/o.

⁽¹⁾ MICHAEL PENDLETON, *Journal für Prakt. Chem.*, (2), 40, 64.

⁽²⁾ MULLIKEN, *Dissertation* (Leipzig 1890), 24.

STOERMER, HEYMANN, *Ber. der deuts. Chem. Gesells.*, 46, 1252.

⁽³⁾ BRÜHL, *Loc. cit.*

Par acidification des eaux-mères alcalines, il se sépare 61 g. d'un produit solide blanc acide qui, recristallisé dans l'eau ⁽¹⁾, fond à 136-137° et que nous avons identifié à l'acide phényl-propiolique ⁽²⁾. Rendement 90 o/o.

Les eaux-mères chlorhydriques renferment de l'acide oxalique en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-chlorocétoparaconique mis en réaction.

4. — ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE 33 o/o A 110°

MODE OPÉRATOIRE. — On porte à l'ébullition au bain d'huile un mélange de 60 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) et de 480 g. de soude caustique (20 mol. soit quatre fois la quantité théorique) et maintient à l'ébullition pendant deux heures. L'ester phényl-chlorocétoparaconique se dissout immédiatement, puis il se forme peu à peu une couche liquide à la surface de la solution. On extrait à l'éther, lave la solution étherée à l'eau puis à l'acide sulfurique étendu, sèche et distille l'éther. On recueille 22 g. d'un liquide à odeur caractéristique d'acétophénone que l'on distille à la pression normale.

Fraction 1 : 156-197° : 1 g. ; Fraction 3 : 203-225° : 2 g. ;

Fraction 2 : 198-202° : 17 g. ; Résidu et pertes : 2 g. ; Total : 22 g.

La première fraction semble essentiellement constituée par du benzaldéhyde dont elle a l'odeur caractéristique. La deuxième fraction est identifiée avec l'acétophénone. Rendement : 92 o/o.

Par acidification chlorhydrique des eaux-mères alcalines, il se dégage du gaz carbonique en même temps qu'il se sépare 1 g. d'un solide blanc, acide qui, recristallisé dans l'eau ⁽¹⁾, fond à 136-137° ⁽²⁾ et que nous avons identifié à l'acide phényl-propiolique. Rendement : 3 o/o.

5. — ACTION DE L'AMMONIAC

MODE OPÉRATOIRE. — A une solution de 150 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) dans 150 cm³ d'éther, on ajoute, en agitant et en refroidissant par de l'eau, 125 g. d'ammoniaque à 17 o/o (2,5 mol.). Il se produit un fort échauffement en même temps qu'une précipitation immédiate d'oxalate neutre d'ammonium. Après

⁽¹⁾ GLASER, *Loc. cit.*

⁽²⁾ GLASER, *Loc. cit.*

filtration et lavage du précipité à l'éther, on décante la solution éthérée, lave à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore au bain-marie. On recueille 102 g. d'un liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 142-147° : 3 g.; Fraction 3 : 153-168° : 5 g.;
 Fraction 2 : 148-152° : 87 g.; Résidu et pertes : 7 g.; Total : 102 g.

On identifie la deuxième fraction à l'ester *iso-α-chlorocinnamique* ⁽¹⁾. Rendement : 97 o/o.

6. — ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — Cette réaction conduit à l'ester *iso α-chlorocinnamique* et à l'oxalyl-phénylhydrazine.

En opérant en milieu alcoolique dans les conditions décrites, on obtient l'oxalyl-phénylhydrazine avec un rendement de 85 o/o.

La solution alcoolique évaporée laisse 18 g. d'un résidu liquide que l'on distille sous 15 mm. de mercure.

Fraction 1 : 140-147° : 1 g.; Fraction 3 : 153-169° : 1 g.;
 Fraction 2 : 148-152° : 14 g.; Résidu et pertes : 2 g.; Total : 18 g.

On identifie la deuxième fraction à l'ester *iso-α-chlorocinnamique* ⁽¹⁾.

C. — Action des agents d'hydrolyse acides.

Cette étude a été faite uniquement sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique qui peut être plus facilement obtenu à l'état pur que l'ester phényl-bromocétoparaconique et nous pouvons admettre d'autre part que les réactions d'hydrolyse se développent parallèlement dans les deux cas.

1. HYDROLYSE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE. — Tous les essais que nous avons tentés en vue d'hydrolyser à froid l'ester phényl-chlorocétoparaconique par l'acide chlorhydrique concentré, à température ordinaire, sont demeurés négatifs.

MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant plusieurs heures, à la température ordinaire, 29 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On n'observe aucune solubilisation apparente. On laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

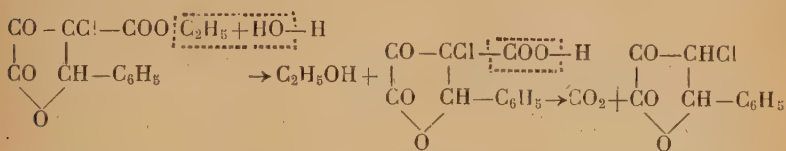
Le produit solide non dissous, essoré (27 g.) et lavé, fond à 85-86°.

⁽¹⁾ WALKER JAMES, *Loc. cit.*

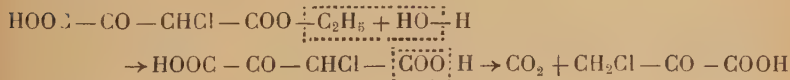
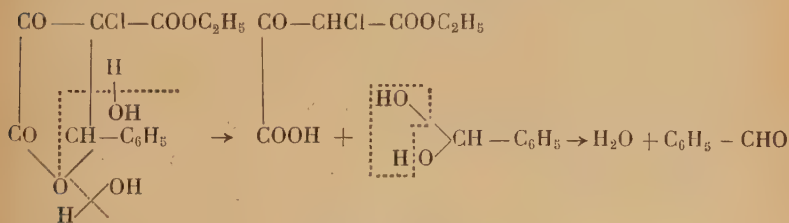
Son mélange avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique fond également à 85-86°. La presque totalité du produit (93 o/o) est récupérée par essorage.

Il n'y a donc pas, dans ces conditions, d'action hydrolysante notable de l'acide chlorhydrique sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique.

2. HYDROLYSE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE A LA TEMPÉRATURE DU BAIN-MARIE. — Cette réaction donne naissance, comme on pouvait s'y attendre, à la phényl-chlorocétobutyrolactone par hydrolyse de la fonction ester de l'ester phényl-chlorocétoparaconique et décarboxylation consécutive.



Mais, à côté de cette réaction, il s'en produit une autre qui conduit au benzaldéhyde et à l'acide chloropyruvique.



L'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel, et, par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle cétobutyrolactonique avec formation du monoester chloroxalacétique, et, en même temps, libération de l'aldéhyde primitif.

La fonction ester du monoester chloroxalacétique est elle-même hydrolysée et l'acide chloroxalacétique formé se dédouble en acide chloropyruvique et acide carbonique (1).

(1) L. J. SIMON, *C. R.*, 1903, 137, 856.

FITTING, *Ann. der Chem.*, 1904, 331, 101.

Nous avons essayé de limiter le plus possible cette réaction qui a pour effet de diminuer le rendement en phényl-chlorocétobutyrolactone, produit que nous cherchions à préparer par cette voie. Le bilan de nos premiers essais s'établissait approximativement comme suit :

Phényl-chlorocétobutyrolactone.	Rendement 20 o/o
Acide chloropyruvique et benzaldéhyde	Rendement 80 o/o

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe au bain-marie 283 g. d'ester phényl-chlorocétoparaconique (1 mol.) avec 500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Le dégagement de gaz carbonique commence dès que la température du bain-marie atteint 60°. On continue à chauffer vers cette température tant qu'il se produit un dégagement gazeux puis, à la fin de la réaction, on chauffe à 90°. On constate à ce moment la présence d'oxyde de carbone dans le gaz recueilli, qui brûle au contact d'une flamme. La réaction est terminée lorsqu'il s'est dégagé environ 22 litres de gaz. Le liquide s'est séparé en deux couches : couche supérieure constituée par la solution d'acide chlorhydrique et couche inférieure, huileuse, dense, formée par une solution de phényl-chlorocétobutyrolactone dans le benzaldéhyde.

Cette phényl-chlorocétobutyrolactone possédant un hydrogène acide, il est facile de l'extraire du benzaldéhyde en passant par l'intermédiaire de son sel de potassium insoluble dans l'éther.

On reprend donc le mélange à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique et agitée à plusieurs reprises pendant une heure avec 500 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (1 mol. environ), puis évaporée. Le résidu de l'évaporation est un liquide neutre (49 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde, que l'on distille à la pression ordinaire.

Fraction 1 : 155-176° : 3 g. ; Fraction 3 : 181-190° : 2 g. ;
 Fraction 2 : 177-180° : 39 g. ; Résidu et pertes : 5 g. ; Total : 49 g.

On identifie la deuxième fraction avec le benzaldéhyde. Rendement 46 o/o.

Par acidification chlorhydrique des solutions bicarbonatées provenant du traitement de la solution éthérée, il se sépare un liquide qui cristallise. Par essorage, on recueille un solide blanc acide (101 g.) qui, après recristallisation dans l'eau ou dans l'alcool à 20 o/o, donne une coloration brun-noir avec le perchlorure de fer. Les analyses nous ont permis de l'identifier avec la phényl-chlorocétobutyrolactone. Rendement 48 o/o.

Par évaporation, au bain-marie sous vide, de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui a servi à l'hydrolyse de l'ester phényl-chlorocétoparaconique et reprise à l'éther du résidu, on obtient, après

évaporation de l'éther, un produit blanc cristallisé : (65 g.), acide fondant à 57-58°. Ce produit, très soluble dans l'eau et les solvants organiques, donne une coloration brun-noir avec le perchlorure de fer ⁽¹⁾. Il a été identifié au monohydrate de l'acide chloropyruvique. Rendement 46 o/o.

Dans ces conditions, le bilan de la réaction s'établit comme suit :

Phényl-chlorocétobutyrolactone.	Rendement 48 o/o.
Benzaldéhyde et acide chloropyruvique	Rendement 46 o/o.

Dosage de C et H : Tr. o/o : C, 57,00 ; H, 3,32. — Calc. : C, 57,61 ; H pour $C_{10}H_7O_3Cl$: 3,30.

Dosage de chlore : Tr. o/o : Cl, 16,63. — Calc. : 16,86.

Poids moléculaire (titrimétrie) : Tr. : 206 et 209. — Calc. pour $C_{10}H_7O_3Cl$: 210,5.

Dérivés de la fonction cétone de la phényl-chlorocétobutyrolactone. — *Phénylhydrazone.* — Elle est obtenue en versant 11 g. de phénylhydrazine (1 mol.) dans une solution alcoolique de 22 g. de phénylchlorocétobutyrolactone (1 mol.). Il se produit un échauffement et une précipitation immédiate de phénylhydrazone : 24 g. Après lavage à l'alcool et recristallisation dans l'alcool, elle se présente sous la forme d'un solide blanc fondant à 119-120°.

Dosage d'N : Tr. o/o : N, 8,92. — Calc. : N, 9,32.

CHAPITRE II

ACTION DES AGENTS D'HYDROLYSE SUR LES ESTERS ARYL-CÉTOPARACONIQUES

A. — Action des agents d'hydrolyse alcalins.

Le cycle céto-butyrolactonique des esters aryl-halogéno-cétoparaconiques est beaucoup plus sensible à l'action des alcalis que celui des esters aryl-cétoparaconiques sur lesquels, en effet, le bicarbonate de potassium et l'ammoniaque réagissent en conduisant exclusivement aux énolates correspondants de potassium et d'ammonium.

Action de la soude caustique sur l'ester phényl-cétoparaconique.
— Wislicenus a déjà montré ⁽²⁾ que, sous l'action de la soude caus-

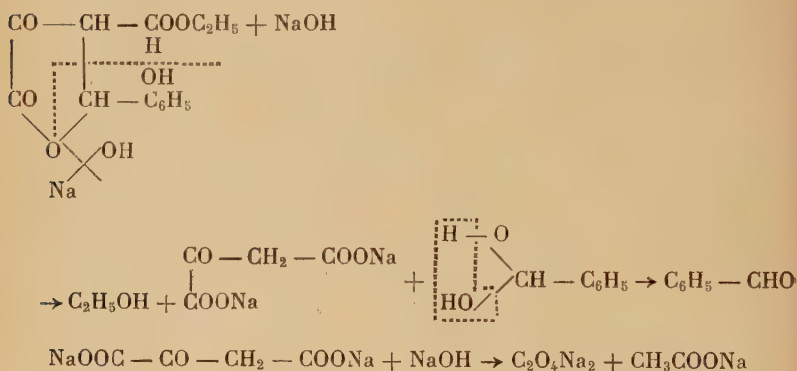
⁽¹⁾ M. GARINO, A. CERISETO, M. BERNI, M. BRAMBILLA, *Chemischen Zentralblatt*, 1923, I, 1448 ; 1930, II, 3739.

⁽²⁾ WISLICENUS, *loc. cit.*

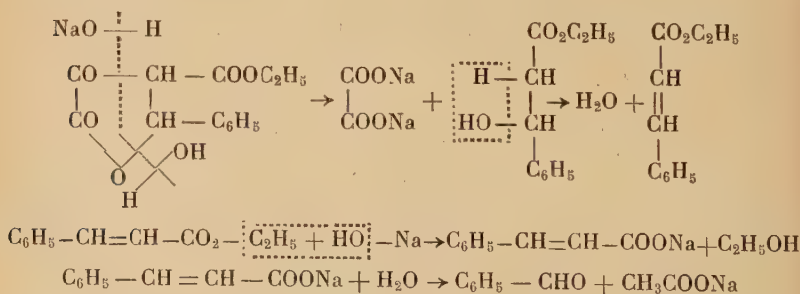
tique, l'ester phényl-cétoparaconique se scindait en benzaldéhyde, acétate de sodium, oxalate de sodium et alcool éthylique.

Pour expliquer cette réaction, on peut admettre deux hypothèses :

1^o La première d'entre elles a déjà été imaginée par Wislicenus.



L'action de la lessive alcaline porte sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel et, par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle lactonique avec formation du monoester oxalacétique et, en même temps, la libération de l'aldéhyde primitif. La fonction ester du monoester oxalacétique est elle-même saponifiée et l'acide oxalacétique formé se dédouble en acide oxalique et acide acétique (¹).



2^o On peut admettre également que la soude détermine en premier lieu l'ouverture du cycle lactonique en même temps que la coupure

(¹) WISLICENUS, *Ann. der Chem.*, 246, 327.

et d'ester β -hydroxyphénylpropionique. Cet ester se déshydrate spontanément en ester cinnamique que la soude saponifie en cinnamate de sodium. Dans un deuxième temps, le cinnamate de sodium est hydrolysé en benzaldéhyde et acétate de sodium ⁽¹⁾.

Pour vérifier cette deuxième hypothèse, nous avons pensé pouvoir limiter l'action hydrolysante de la soude caustique à la formation de l'acide cinnamique en nous plaçant dans des conditions appropriées. Mais tous les essais que nous avons pu entreprendre, à différentes concentrations en soude et différentes températures, ont toujours abouti aux résultats déjà observés par Wislicenus.

Les lessives diluées de soude caustique, à froid, laissent pratiquement le cycle cétobutyrolactonique inaltéré. Ce n'est qu'en utilisant les lessives concentrées qu'il se produit une réaction à la température ordinaire. A la température du bain-marie, au contraire, la réaction se produit très facilement avec des lessives de soude caustique même diluées à 4 o/o.

MODE OPÉRATOIRE. — On verse sur 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.), 320 g. d'une solution à 10 o/o de soude caustique (4 mol.). On observe la dissolution rapide de l'ester phényl-cétoparaconique en même temps qu'un dégagement de chaleur. On chauffe alors au bain-marie. La solution jaunit immédiatement et on perçoit l'odeur du benzaldéhyde. Au bout d'une heure de chauffage, la réaction est terminée. La solution sodique est extraite à l'éther. La solution étherée après lavage à l'eau et séchage, abandonne par évaporation un liquide neutre (20 g.) à odeur de benzaldéhyde que l'on distille à la pression ordinaire :

Fraction 1 : 158°-176° : 1 g. ; Fraction 3 : 181°-187° : 1 g.

Fraction 2 : 177°-180° : 15 g. ; Résidu et pertes : 3 g. ; Total : 20 g.

La deuxième fraction a été identifiée au benzaldéhyde. La solution aqueuse renferme de l'oxalate de sodium en proportion correspondant à la quantité d'ester phényl-cétoparaconique mis en œuvre. Rendement 95 o/o.

B. — Action des agents d'hydrolyse acides.

Nous n'avons pas poursuivi cette étude d'une façon approfondie puisque notre but principal qui était la préparation des aryl-halogénocétobutyrolactones a été atteint par une autre voie (voir p. 313).

I. ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ A FROID.

MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant plusieurs heures, à tempé-

(1) MICHAEL GARNER, *Amer. Chem. Journal*, 35, 265.

rature ordinaire, 25 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après dissolution totale de l'ester phényl-cétoparaconique, on laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

Au bout de ce temps, la solution sulfurique est étendue d'eau. Il se précipite un produit solide blanc : 23 g., qui, après essorage, jaunit rapidement à l'air et se transforme en une résine infusible.

2. ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ A FROID. — Tous les essais que nous avons tentés en vue d'hydrolyser à froid l'ester phényl-cétoparaconique par l'acide chlorhydrique concentré sont demeurés négatifs.

MODE OPÉRATOIRE. — On agite, pendant plusieurs heures, à la température ordinaire, 25 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On n'observe aucune solubilisation apparente. On laisse reposer une quinzaine de jours en agitant de temps en temps.

Le produit solide non dissous : 24 g., est essoré et lavé à l'eau (F. 104-105°). Le point de fusion du mélange avec l'ester phényl-cétoparaconique est également de 104-105°.

La presque totalité du produit (96 o/o) est donc récupérée après essorage.

3. ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE A 50 o/o. — L'action de l'acide chlorhydrique à 50 o/o sur l'ester phényl-cétoparaconique donne lieu à une réaction d'hydrolyse fort complexe qui aboutit à un mélange de différents produits neutres et acides.

Les difficultés rencontrées dans la séparation de ces produits et par suite l'impossibilité d'identifier certains d'entre eux, ne nous ont pas permis d'enregistrer des résultats précis et nous nous contenterons de décrire la marche d'un de nos essais et de mentionner les produits que nous avons pu caractériser.

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. A l'ébullition, il se produit un dégagement gazeux. Le gaz recueilli (9 litres) qui brûle au contact d'une flamme est analysé litre par litre. On y décelé la présence du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

La composition des 9 litres de gaz recueillis s'établit comme suit :

Gaz carbonique.	5,5 litres soit 1,22 mol. environ
Oxyde de carbone.	0,8 litre soit 0,18 mol. environ
Air	2,7 litres

La réaction est terminée au bout de douze heures. Après refroidissement, il se sépare, au-dessous de la solution chlorhydrique, une couche visqueuse brun-noir que l'on reprend à l'éther.

La solution étherée est lavée à l'eau jusqu'à disparition de toute trace d'acide chlorhydrique et agitée avec 200 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de potassium (2 mol. env.), puis évaporée.

Le résidu de l'évaporation est un liquide neutre (6 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde. Après distillation sous vide de 15 mm, on recueille 3 g. d'un liquide que l'on identifie avec le benzaldéhyde. Le reste du produit se décompose pendant la distillation.

D'autre part, la solution provenant du traitement bicarbonaté est agitée avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o (2,5 mol.). Il y a séparation d'une couche visqueuse brun-noir (29 g.) que l'on décante et lave à l'eau par décantation pour enlever la majeure partie de l'acide chlorhydrique et dissout à chaud dans une petite quantité d'alcool à 90 o/o. Après refroidissement, il se sépare une faible quantité d'un produit jaunâtre (5 g.) qui, après une deuxième recristallisation dans l'alcool à 90 o/o, fond à 104°-105° et que nous avons identifié à l'ester phényl-cétoparaconique. Il reste donc dans le produit encore un peu d'ester phényl-cétoparaconique non entré en réaction.

La solution alcoolique évaporée sous vide, abandonne le même produit visqueux brun-noir (23 g.) dont nous n'avons pu établir la constitution.

N. B. — La solution chlorhydrique des eaux-mères provenant de la réaction n'abandonne qu'un faible résidu résineux par évaporation au bain-marie sous vide.

CHAPITRE III

I. — ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR L'ESTER PHÉNYL-CÉTOPARACONIQUE

Cette réaction conduit à l'ester phényl-chlorocétoparaconique par fixation d'une molécule d'acide hypochloreux sur la double liaison énonique de l'ester phényl-cétoparaconique.



Le chlore se fixe sur l'atome de carbone placé en α par rapport au carboxyle, l'hydroxyle se fixe sur l'atome de carbone porteur de l'hydroxyle énonique. Le composé formé, instable, se déshydrate immédiatement en ester phényl-chlorocétoparaconique. La réaction a lieu aussi bien avec l'acide hypochloreux libre qu'avec l'hypochlorite de sodium. Mais dans ce dernier cas, la soude libérée agit sur l'ester phényl-chlorocétoparaconique en le transformant en oxalate de sodium et en ester *iso*- α -chlorocinnamique (voir p. 310).

Aussi, pour éviter cette réaction, avons-nous opéré en milieu acide

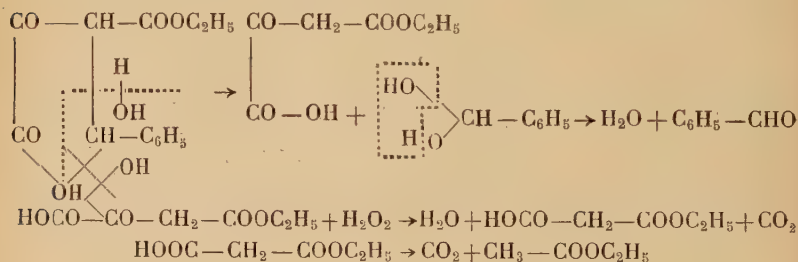
de façon à obtenir l'acide hypochloreux libre à partir de l'hypochlorite de sodium. Nous avons d'abord employé l'acide chlorhydrique mais le mauvais contact entre l'ester phényl-cétoparaconique et la solution nous lui a fait préférer l'acide acétique qui joue en même temps le rôle de solvant de l'ester phényl-cétoparaconique.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans une solution de 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable, on verse lentement, goutte à goutte, en agitant, 100 cm³ d'eau de javel à 58° (2,5 mol.). On laisse reposer la solution pendant une heure. Elle est ensuite étendue d'une ou deux fois son volume d'eau, puis extraite à l'éther. La solution étherée, lavée et séchée, abandonne par distillation de l'éther un liquide (58 g.) qui cristallise en masse au bout de quelque temps en un produit blanc fondant à 85-86°. Le mélange de ce produit avec l'ester phényl-chlorocétoparaconique fond également à 85-86°. Le produit obtenu est donc effectivement l'ester phényl-chlorocétoparaconique. Rendement 96 o/o.

2. — ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'ESTER PHÉNYL-CÉTOPARACONIQUE

En présence d'eau oxygénée, l'ester phényl-cétoparaconique subit une hydrolyse profonde dont les produits ultimes sont : le benzaldéhyde, l'acétate d'éthyle et l'acide carbonique.

Voici l'hypothèse que nous suggérons pour expliquer cette réaction :



L'action hydrolysante se porte en premier lieu sur les deux liaisons de l'atome de carbone du reste aldéhyde originel et par un mécanisme inverse de celui de la condensation ester oxalacétique-benzaldéhyde, détermine l'ouverture du cycle cétobutyrolatonique avec formation du monoester oxalacétique et en même temps libération de l'aldéhyde primitif (voir p. 316).

Le monoester oxalacétique ainsi formé se décompose en malonate acide d'éthyle et oxyde de carbone⁽¹⁾ lequel est immédiatement oxydé

(1) WISLICENUS, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, 1894, 27, 795.

en gaz carbonique par l'eau oxygénée. Le malonate acide d'éthyle se dédouble à son tour en acétate d'éthyle et gaz carbonique (1).

MODE OPÉRATOIRE. — On chauffe au bain-marie 50 g. d'ester phényl-cétoparaconique (1 mol.) avec 50 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes (2.5 mol.). L'ester phényl-cétoparaconique fond et il se dégage du gaz carbonique. La réaction dure environ de 8 à 10 heures. La quantité de gaz carbonique recueillie (9 litres) correspond à deux molécules de gaz carbonique. Il s'est formé une couche liquide, plus dense que l'eau oxygénée, que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée, à l'eau et séchée, abandonne, par évaporation de l'éther, un liquide neutre (19 g.) à odeur caractéristique de benzaldéhyde que l'on distille à la pression normale.

Fraction 1 : 155-176° : 1 g. ; Fraction 3 : 181-191° : 1 g. ;

Fraction 2 : 177-180° : 15 g. ; Résidu et pertes : 2 g. ; Total : 19 g.

La deuxième fraction a été identifiée au benzaldéhyde. Rendement 90 o/o.

CONCLUSIONS

En définitive, si nous n'avons pu préparer la phényl-hydroxycétobutyrolactone comme nous nous le propositions, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Nous avons préparé les esters phényl- β -bromo et β -chlorocétoparaconiques.

2° Nous avons démontré l'extrême fragilité du cycle céto-*butyrolactonique*, fragilité qui se trouve considérablement augmentée par la présence en position β d'un atome d'halogène.

3° Nous avons préparé à partir des esters phényl-halogénocétoparaconiques les acides et les esters α -halogénocinnamiques, correspondants, ainsi que l'acétophénone.

4° Par hydrolyse en milieu acide de l'ester phényl-chlorocétoparaconique, nous avons pu obtenir l'acide monochloropyruvique pur en l'absence de son homologue l'acide dichloropyruvique, dont il est assez difficilement séparable, la nature même de la réaction rendant impossible la formation de cet acide dichloropyruvique.

5° Enfin, nous avons obtenu la phényl- β -chlorocétobutyrolactone, à partir de laquelle il sera peut-être possible par des moyens appropriés de préparer la phényl-hydroxycétobutyrolactone par substitution d'un groupe hydroxyle à l'atome de chlore en position β .

(1) HEINTZEL, *Ann. der Chem.*, **139**, 132.

HJELT, *Ber. der deuts. chem. Gesells.*, **27**, 1178.

MARGUERY, *Bull. Soc. Chim.*, [3], **33**, 544.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Par H. GAULT

Les conclusions partielles qui suivent chacune des parties de ce mémoire mettent en évidence un certain nombre de faits expérimentaux intéressants.

1. Tout d'abord, la réaction de condensation aldéhydique de l'ester oxalacétique présente un grand caractère de généralité. La formation, dans les conditions expérimentales décrites, des esters cétoparaconiques s'effectue aussi bien avec les aldéhydes acycliques qu'avec les aldéhydes aromatiques, avec les aldéhydes acycliques éthyléniques comme avec les aldéhydes saturés, avec les aldéhydes à fonctions complexes comme avec les aldéhydes à fonction simple.

2. Dans le cas seulement de la condensation formaldéhyde-ester oxalacétique, il a été possible d'isoler le produit de fixation de deux molécules d'aldéhyde.

3. Si la condensation des aldéhydes avec l'ester oxalacétique peut être déterminée par l'acide chlorhydrique, elle s'établit avec une facilité toute particulière sous l'action des agents alcalins. Les propriétés acides de l'ester oxalacétique amènent à admettre que, dans ce cas, c'est sous forme d'énolate alcalin que cet ester entre en réaction, et cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement.

4. Les esters cétoparaconiques renfermant un groupe carboxyle en position β par rapport au groupe carbonyle cétonique, donnent lieu aux réactions fondamentales des esters β -cétoniques. C'est ainsi que la coupure acide par les agents alcalins libère de l'acide oxalique avec ouverture du cycle lactonique. L'action des agents acides ne provoque la coupure cétonique, avec formation des cétolactones, que dans le cas des esters cétoparaconiques à chaîne latérale courte (esters cétoparaconique et trichlorométhyl-cétoparaconique), les esters cétoparaconiques à chaîne longue (esters phényl- et hexylcétoparaconiques) donnant lieu à une réaction de scission complexe.

5. Les cétolactones résultant de l'hydrolyse acide des esters cétoparaconiques sont stables vis-à-vis des agents alcalins. La fragilité du cycle lactonique des esters cétoparaconiques est donc uniquement due à la présence du complexe β -cétonique.

6. Les halogènes se fixent directement sur les esters cétoparaconiques avec formation des esters α -halogénés correspondants. L'halogénéation augmente notablement la fragilité du cycle lactonique surtout dans le cas des esters cétoparaconiques à chaîne latérale courte.

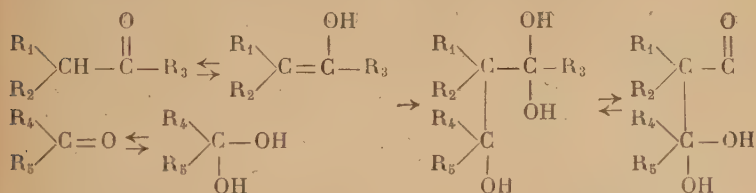
7. Les esters hexyl- et phényl-cétoparaconiques, dans lesquels les chaînes latérales ont sensiblement les mêmes dimensions moléculaires, ayant un comportement chimique analogue, la nature acyclique ou aromatique de la chaîne ne semble donc pas exercer d'influence notable sur les propriétés chimiques et, en particulier, sur la stabilité du cycle lactonique des esters kétoparaconiques.

8. Les esters hexyl- et phényl-cétoparaconiques constituent un point de départ commode pour l'obtention, par l'intermédiaire des dérivés halogénés correspondants, des acides halogéno-pyruviques et, par ailleurs, des acides halogéno-acryliques.

MÉCANISME DE LA RÉACTION DE CONDENSATION ALDÉHYDIQUE DE L'ESTER OXALACÉTIQUE

La réaction de condensation aldéhydique de l'ester oxalacétique en milieu aqueux sous l'action des agents de condensation alcalins, s'établit en réalité entre l'énolate oxalacétique alcalin et l'hydrate d'aldéhyde. J'ai basé sur ce fait expérimental et sur d'autres faits analogues ⁽¹⁾ une explication du mécanisme de la condensation que j'ai cru pouvoir étendre au mécanisme des réactions générales d'aldolisation et de céto-lisation (β -hydroxy-carbonylation).

Débordant le cadre des recherches exposées dans ce mémoire, j'admets que ces condensations se ramènent à une réaction de fixation de l'hydrate d'aldéhyde (molécule associable) sur la double liaison énolique de la molécule carbonylée associante.



où R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 peuvent être soit des atomes d'hydrogène, soit des radicaux identiques ou différents.

Cette explication purement chimique peut être complétée par des considérations d'ordre électrochimique qui ont été déjà exposées dans une note à l'Académie des Sciences ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Exposé de titres, Gauthier-Villars, 1941.

⁽²⁾ H. GAULT et H. RUMPF, *C. R.*, 1946, 222, 499-501.

LIVRES NOUVEAUX

Neue Ergebnisse der Kolloidwissenschaft, par Prof. Dr F. Horst MÜLLER. Un volume in-8, 184 pages, 154 figures ; broché : 24 DM., Frankfurt/Main, Verlag Dr Dietrich Steinkopff, 1949.

Ce numéro spécial de *Kolloid-Zeitschrift* renferme les communications (suivies de leurs discussions) présentées au 14^e Congrès de la Kolloid-Gesellschaft, le premier depuis la guerre, qui s'est tenu à Wiesbaden les 16 et 17 octobre 1949, ainsi que des notices nécrologiques de Wolfgang Ostwald, R. E. Liesegang et Alfred Lottermoser. Les auteurs de communications sont : Feitknecht et Studer (Berne), Hüttig et Torkar (Graz), Kling (Dusseldorf), Reumuth (Witten/Ruhr), v. Stackelberg, Klockner et Mohrhauer (Bonn), Schulman et Friend (Cambridge), Dervichian (Paris), Joly (Paris), Schulz (Mayence), Hermans (Utrecht), Scheele (Hanovre), Müller (Marburg/Lahn), Bennhold (Tübingen), Antweiller (Bonn), Holzapfel (Berlin), Gessner (Zurich), Buzagh (Budapest), Küntzel et Ebert (Darmstadt), Ohm et Reitsstötter (Berlin), Thiele (Kiel), v. Eichborn (Königstein). Il manque les textes de communications de Manegold (Höxter) et Havemann (Berlin).

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 1^{er} TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1303, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2308. — 3-1951.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRITERPÈNES TÉTRACYCLIQUES SUR LA STRUCTURE DE L' α -EUPHOL

Par MICHEL VILKAS

INTRODUCTION

L'objet du présent travail est l'étude de la structure d'un alcool triterpénique retiré de la résine d'*Euphorbia resinifera*. Cet arbuste, qui pousse en buissons compacts d'environ 1 m. de haut sur les pentes sud et sud-ouest de l'Atlas marocain, fait partie de la famille des Euphorbiacées, variété cactéoïde. Comme toutes les Euphorbes, il sécrète un latex qui, dans notre cas, est assez pauvre en caoutchouc (10 o/o environ du produit sec), mais par contre riche en résine extractible à l'alcool ou à l'acétone (65 o/o), le reste étant constitué de protides, sucres, gommés, sels divers et humidité.

En raison de sa faible teneur en caoutchouc, sa récolte n'a pas été, jusqu'à présent, effectuée sur une grande échelle, et ceci d'autant moins qu'elle est rendue extrêmement pénible par les propriétés toxiques, irritantes, vésicantes et sternutatoires du latex. Néanmoins, des investigations effectuées sur place en 1942, au moment de la pénurie mondiale de caoutchouc ⁽¹⁾, et un peu plus tard en 1945 ⁽²⁾, ont permis d'envisager une production annuelle de 80 000 tonnes de matière sèche, contenant 8 000 tonnes de caoutchouc, en utilisant une technique d'extraction spécialement mise au point ⁽³⁾ et à condition de disposer d'une main-d'œuvre abondante. Mais, même dans ces conditions, la rentabilité de l'exploitation ne pouvait être assurée qu'en trouvant pour la partie résineuse du latex un débouché industriel assez rémunérateur, et c'est la raison première pour laquelle fut

(1) Quelques précisions sur l'Euphorbe résinifère, *Revue générale du caoutchouc*, 1942, 19, 1 à 8.

(2) KOPACZEWSKI, *Ibid.*, 1946, 23, 106.

Ann. de Chim., 12^e série, t. 6 (Mai-Juin 1951).

entreprise l'étude de cette résine. Depuis lors, les conditions économiques étant redevenues normales et le caoutchouc surabondant, l'aspect utilitaire de la question s'est trouvé relégué au second plan en cédant la place à l'intérêt purement scientifique attaché à la connaissance des produits naturels.

Les premières recherches sur les latex d'Euphorbes en général datent de fort longtemps, la curiosité des chercheurs ayant été éveillée par les propriétés thérapeutiques de certains d'entre eux, comme celui justement d'Euphorbe résinifère, propriétés qui les ont fait utiliser jusqu'à ces temps derniers en pharmacie, principalement vétérinaire ⁽³⁾. Nous ne citerons qu'à titre historique les premiers travaux de Neumann ⁽⁴⁾ en 1751, de Laudet ⁽⁵⁾ (1800), de Bracconnot ⁽⁶⁾ (1808), de Pelletier ⁽⁷⁾ (1812), qui reconnaissent la présence dominante de résines et de cires dans la drogue du Codex, laquelle semble le plus souvent provenir d'Euphorbes cactéiformes du Maroc (*E. resinifera*, *E. beaumeriana*, *E. echimia*). Rose ⁽⁸⁾ en 1834 et Fluckiger ⁽⁹⁾ en 1868 isolent dans la résine un corps cristallisé baptisé euphorbone par ce dernier. Les travaux suivants ⁽¹⁰⁾, souvent contradictoires, n'apportent aucune précision nouvelle.

La période 1928-1931 voit revenir à l'actualité la question des résines d'Euphorbes dans lesquelles (l'origine n'est pas toujours connue avec précision) on caractérise différents alcools cristallisés (α - et β -euphorbols, novorbol, vitorbol) ⁽¹¹⁾ et qui ne sont peut-être pas toujours des espèces chimiques pures. On en trouvera une bibliographie plus complète dans un article de Kopaczewski et Dupont consacré à cette question ⁽¹²⁾.

Ce n'est qu'en 1944 que Newbold et Spring ⁽¹³⁾ isolent, dans un produit dont ils n'indiquent malheureusement pas la provenance, deux constituants dont la pureté est garantie par leur séparation chromatographique, l'euphol et l' α -euphorbol, ce dernier identique à celui de Bauer et Schroeder ⁽¹⁴⁾. Ils montrent que ce sont deux alcools isomères de formule brute $C_{30}H_{50}O$, appartenant au groupe des triter-

⁽³⁾ KOPACZEWSKI, *Thérapie*, 1946, n° 3, 101.

⁽⁴⁾ NEUMANN, *Chimia Medica*, 1751, 2, 403.

⁽⁵⁾ LAUDET, *Société des Pharm.*, 1810, 2, 333.

⁽⁶⁾ BRACCONNOT, *Ann. de Chimie*, 1808 68, 44.

⁽⁷⁾ PELLETIER, *bull. Pharm.*, 1812, 562.

⁽⁸⁾ ROSE, *Ann. Chem.*, 1834, 33, 52.

⁽⁹⁾ FLUCKIGER, *Vierteljahrsschrift f. Pharm.*, 1868, 82.

⁽¹⁰⁾ HEUCKE, *Arch. Pharm.*, 1886, 224, 719. — ORLOW, *Pharm. Journ.*, 1899, 208.

— TCHIRSCH et PAUL, *Die Harze*, 2, 1635. — OTTOW et EMMERLING, *Ber.*, 1908, 41, 1375.

⁽¹¹⁾ BAUER et SCHENKEL, *Arch. Pharm.*, 1928, 266, 633. — MÜLLER, *Journ. prakt. Chem.*, 1929, 121, 97. — BAUER et SCHROEDER, *Arch. Pharm.*, 1931, 269, 209. — SCHMIDT et ZACHERL, *Monatsh. f. Chem.*, 1931, 57, 177.

⁽¹²⁾ KOPACZEWSKI et DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], 14, 909.

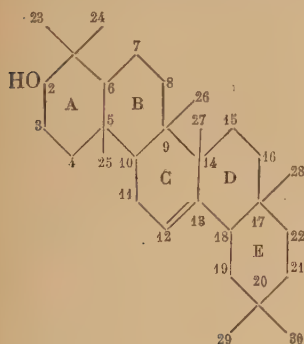
⁽¹³⁾ NEWBOLD et SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1944, 249.

pènes, possédant deux doubles liaisons dont une seule hydrogénable catalytiquement, et par conséquent tétracycliques. Enfin Dupont, Kopaczewski et Brodschi ⁽¹⁴⁾, travaillant pour la première fois sur une résine d'espèce bien déterminée, à savoir l'*Euphorbia resinifera*, y séparent par chromatographie également l' α -euphol identique à l'euphol de Newbold et Spring, et un nouvel alcool dénommé β -euphol. C'est la structure de l' α -euphol ou euphol qui fait l'objet du présent travail.

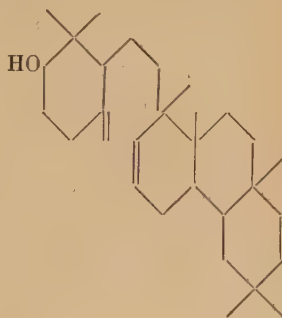
Avant de commencer à en parler, situons-le dans le groupe dont il fait partie et rappelons brièvement, pour la bonne intelligence de ce qui va suivre, les principales propriétés des triterpènes tétracycliques.

On connaît jusqu'à présent le basséol, le lanostérol et ses dérivés, les acides élémiques, le butyrospermol, le tirucallol, les euphorbols. Ils possèdent tous, comme l'euphol, une fonction alcool et deux doubles liaisons, dont une seule hydrogénable catalytiquement. A l'exception des acides élémiques, leur formule brute commune est $C_{30}H_{50}O$.

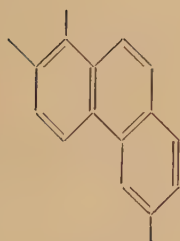
Le basséol (II), isolé en 1934 dans le beurre de Karité ⁽¹⁵⁾, est celui



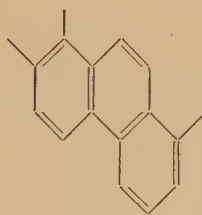
I



II



III



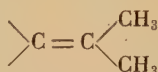
IV

⁽¹⁴⁾ DUPONT, KOPACZEWSKI et BRODSCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], 14, 1068.

⁽¹⁵⁾ HEILBRONN, MOFFETT et SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1583. — BEYNON, HEILBRONN et SPRING, *Ibid.*, 1937, 989. — Mêmes auteurs, *Nature*, 1938, 142, 434. — PICARD, SHARPLES et SPRING, *Chem. and Ind.*, 1939, 58.

dont la structure est le mieux connue grâce à sa cyclisation facile, sous l'action des acides, en β -amyrine (I), un alcool triterpénique pentacyclique très répandu dans la nature et dont la formule développée est depuis peu définitivement établie ⁽¹⁶⁾. Sa double liaison hydrogénable est méthylénique (obtention de formol par ozonolyse). Par déshydrogénation au sélénium, il fournit du 1,2,6-triméthylphénanthrène (III). Malheureusement, le basséol n'a jamais pu être retrouvé dans d'autres échantillons de la même matière première, ni par les auteurs du premier travail, ni par nous-mêmes. Nous aurons l'occasion d'en reparler au chapitre suivant.

A sa place fut trouvé un nouvel alcool, baptisé *butyrospermol* ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ qui n'est plus cyclisable en β -amyrine et dont la double liaison réactive est isopropylidénique (obtention d'acétone par ozonolyse) :



Les mêmes caractères se retrouvent dans le *tirucallol*, récemment isolé à côté de l'euphol dans la résine d'*Euphorbia tirucalli* ⁽¹⁹⁾, ainsi que dans le *lanostérol* (malgré son nom un triterpène se trouvant dans le suint de mouton et la levure) ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ et les *acides élémentiques* (élémi de Manille) ⁽²²⁾, qui donnent par déshydrogénation au sélénium du 1,2,8-triméthylphénanthrène (IV).

Ces deux derniers triterpènes, plus anciennement connus, ont été le plus étudiés, sans toutefois que les données expérimentales réunies fussent à leur assigner une formule développée précise. Il n'en reste pas moins que les triterpènes tétracycliques présentent entre eux un certain nombre de propriétés communes en plus de celles que nous venons de mentionner, dont certaines se retrouveront également dans l'euphol et qui serviront surtout le jour où la structure de l'un d'eux sera établie, pour aider à l'investigation des autres. Ces ressemblances, que nous signalerons au fur et à mesure, font que l'étude de l'euphol intéresse également l'ensemble des triterpènes tétracycliques dont il fait partie.

Les chapitres successifs traiteront :

CHAPITRE PREMIER. — *L'euphol. Extraction. Formule provisoire.*

CHAPITRE II. — *La fonction alcool de l'euphol.*

⁽¹⁶⁾ BISCHOF, JEGER et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1949, 32, 1911.

⁽¹⁷⁾ HEILBRONN, JONES et ROBINS, *J. Chem. Soc.*, 1949, 444.

⁽¹⁸⁾ SEITZ et JEGER, *Helv. Chim. Acta*, 1949, 32, 1626.

⁽¹⁹⁾ HAINES et WARREN, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2554.

⁽²⁰⁾ RUZICKA, REY et MUHR, *Helv. Chim. Acta*, 1944, 27, 472.

⁽²¹⁾ RUZICKA, DENSS et JEGER, *Ibid.*, 1945, 28, 759.

⁽²²⁾ RUZICKA et coll., *Ibid.*, 1942, 25, 1375, 1403; 1943, 26, 1638 et autres (v. tables).

CHAPITRE III. — *L'étude de la chaîne latérale de l'euphol.*

CHAPITRE IV. — *L'étude de la double liaison inerte.*

CONCLUSIONS.

CHAPITRE PREMIER

L'EUPHOL. EXTRACTION. CARACTÈRES DÉJÀ CONNUS.

PREMIERS ESSAIS CONCERNANT SA STRUCTURE

Nous avons commencé par refaire les travaux de Newbold et Spring⁽¹³⁾ et de Dupont, Kopaczewski et Brodschi⁽¹⁴⁾. L'euphol pur a été préparé en suivant la technique décrite dans⁽¹⁴⁾, légèrement modifiée dans ses détails (voir la partie expérimentale de ce chapitre) et dont le principe consiste à chromatographier la résine extraite à l'acétone du latex desséché, et préalablement saponifiée, sur une colonne d'alumine activée de force adéquate. L'euphol étant le constituant le moins adsorbé est élué en premier par l'éther de pétrole.

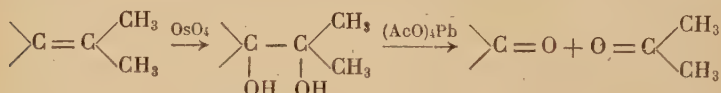
Cristallisé dans l'alcool ou dans l'acétone, il se présente sous forme d'aiguilles feutrées incolores, fondant à 114°5-115°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +33^{\circ}6$. Il est facilement estérifié en acétate d'euphyle (F. 107°5-108°, $[\alpha]_D = +39^{\circ}1$) par l'anhydride acétique et la pyridine, et en benzoate d'euphyle (F. 139°-141°, $[\alpha]_D = +63^{\circ}$) par le chlorure de benzoyle et la pyridine. Les analyses de l'euphol et de ses esters, ainsi que celles des autres dérivés qui vont suivre, donnent des valeurs en bon accord avec la formule brute $C_{30}H_{50}O$ pour l'alcool, à l'exception de celles de l'euphol lui-même qui sont légèrement inférieures, probablement en raison de la présence d'une faible quantité de solvant retenu, impossible à éliminer, même par séchage prolongé.

D'après Newbold et Spring⁽¹³⁾, l'euphol possède deux doubles liaisons, mises en évidence par dosage à l'acide monoperphthalique, et dont une seule est réactive vis-à-vis du brome et de l'hydrogène. L'acétate d'euphyle ne fixe en effet qu'une molécule de brome à froid dans l'acide acétique pour donner l'acétate de dibromoeuphyle (F. 142°5-143°5, $[\alpha]_D = +25^{\circ}5$), et une molécule d'hydrogène en présence de platine en donnant l'acétate de dihydroeuphyle (F. 124°-125°, $[\alpha]_D = +37^{\circ}5$); par saponification de ce dernier, on obtient le dihydroeuphol (F. 122°-123°, $[\alpha]_D = +34^{\circ}5$), également caractérisé par son benzoate (F. 157°5-158°5, $[\alpha]_D = +54^{\circ}5$).

L'autre double liaison est donc relativement inerte, mais sa présence est confirmée par la coloration jaune que donne le dérivé dihydrogéné avec le tétranitrométhane. Les deux doubles liaisons de l'euphol ne sont pas en position conjuguée l'une par rapport à l'autre, vu que son acétate ne présente pas d'absorption sélective intense

au-dessus de 220 m μ . L'euphol ne donnant pas de digitonide insoluble, les auteurs cités en déduisent qu'il n'appartient pas au groupe des stérols ; il ne peut donc qu'être classé parmi les triterpènes en raison de sa formule brute et de son origine naturelle. Enfin ils suggèrent, en se basant sur une analogie dans la réaction colorée obtenue avec le réactif de Liebermann-Burchard, un rapprochement possible à effectuer avec le basséol (II) dont nous avons parlé plus haut.

Dans un article paru en 1947, deux auteurs suisses, Jeger et Krusi (²³), ayant isolé, eux aussi, l'euphol dans une résine d'Euphorbe, montrent que la double liaison réactive est isopropylidénique ; par oxydation osmique ils fixent deux — OH sur cette double liaison, scindent le glycol ainsi formé au moyen du tétracétate de plomb et caractérisent l'acétone dans les produits volatils résultant de la coupure.



Ceci rapprocherait plutôt l'euphol du lanostérol et des acides élémiques, de même que l'obtention de 1,2,8-triméthylphénanthrène, récemment isolé dans ses produits de déshydrogénation au sélénium (²⁴).

Cependant, une curieuse coïncidence entre les constantes physiques des dérivés dihydrogénés de l'euphol et du basséol nous a fait pencher au début de notre travail en faveur de l'hypothèse de Newbold et Spring et nous a même fait croire que dihydroeuphol et dihydrobasséol étaient identiques. En effet :

	Acétate		Benzoate	
	F.	$[\alpha]_D^{20}$	F.	$[\alpha]_D^{20}$
Dihydroeuphol.	124°-125°	+ 37°5	157°5-158°5	+ 54°5
Dihydrobasséol.	122°-123°	+ 32°5	156°	+ 48°1

Ce qui plus est, il n'y a aucune dépression du point de fusion par mélange des acétates du dihydroeuphol et du dihydrobasséol, un échantillon de ce dernier, conservé depuis 1934, nous ayant été très

(²³) JEGER et KRUSI, *Ibid.*, 1947, 30, 2045.

(²⁴) McDONALD, WARREN et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1949, suppl. 155.

obligeamment fourni par Sir Ian Heilbronn, à qui nous adressons ici nos remerciements.

La tentation était forte d'admettre leur identité, auquel cas euphol et basséol ne différaient que par la position de la double liaison hydrogénable. Ceci rattachait l'euphol au groupe de la β -amyrine (I) et nous fournissait du même coup son squelette hydrocarboné, ainsi que les places de l'hydroxyle et de la double liaison inerte sur ce squelette. Il ne restait plus que la seconde double liaison à placer et le problème était résolu.

C'était aller un peu vite en besogne. Rien, dans la suite de nos recherches, n'est venu confirmer cette hypothèse.

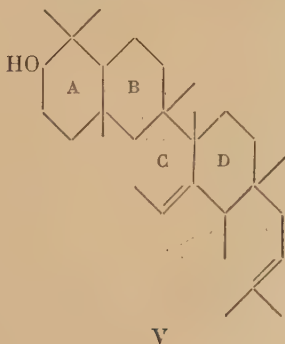
1° Nous n'avons pu continuer la comparaison, le basséol lui-même nous ayant fait défaut. Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'introduction, il n'a plus été retrouvé dans le beurre de Karité où il avait été isolé pour la première fois, ce qui, de plus, rend sujettes à caution les conclusions concernant la structure de ce triterpène fantôme.

2° La présence dans l'euphol du groupe isopropylidène, démontrée par Jeger et Krusi (²³), est manifestement incompatible avec le squelette hydrocarboné du basséol, tel qu'il avait été proposé en son temps.

3° On connaît des cas de triterpènes différents dont un certain nombre de dérivés ont sensiblement les mêmes constantes physiques; quant à l'épreuve du mélange, il est notoire qu'elle souffre des exceptions.

4° Contrairement au basséol, l'euphol n'est pas cyclisable en β -amyrine ou en quelque autre corps pentacyclique. Toutes les tentatives faites (voir partie expérimentale) se sont soldées par la résinification du produit ou le retour au produit de départ.

Dans ces conditions, n'ayant pas réussi à rattacher d'une façon certaine l'euphol à un triterpène déjà connu, il ne nous restait plus qu'à repartir des quelques données existantes et à l'étudier fonction par



fonction. Nous avons adopté provisoirement l'hypothèse de travail V qui dérive de la β -amyrine par ouverture du cycle E en donnant ainsi naissance à la double liaison isopropylidénique.

Nous admettrons, sans chercher à le vérifier davantage, le squelette hydroaromatique commun à tous les triterpènes, ainsi que la position des méthyles angulaires, et nous nous bornerons à étudier successivement :

- 1° la nature et la place de la fonction alcool sur ce squelette ;
- 2° la longueur de la chaîne latérale portant le groupe isopropylidène ;
- 3° la nature et la place de la double liaison inerte.

Nous verrons qu'en fonction des résultats obtenus, la formule supposée V subira quelques modifications.

Au cours de l'exécution du présent travail, l'euphol s'est vu l'objet de deux nouvelles publications de McDonald, Warren et Williams⁽²⁴⁾ et de Roth et Jeger⁽²⁵⁾, dont les conclusions, bien qu'obtenues par des voies dans l'ensemble différentes de celles que nous avons suivies, concordent avec les nôtres correspondantes. Nous les comparerons au fur et à mesure, lorsqu'il y aura lieu de le faire.

Partie expérimentale.

EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'EUPHOL. PRÉPARATION DE SES DÉRIVÉS DÉJÀ CONNUS

Le latex desséché de l'*Euphorbia resinifera*, qui se présente sous l'aspect de plaquettes jaune gris translucides et cassantes, désagréables à manipuler en raison de l'irritation des voies respiratoires qu'elles provoquent même à distance, est extrait à l'acétone dans un Soxhlet. Après évaporation du solvant, la masse résineuse (65 o/o du poids du latex), jaune doré et transparente, est dissoute dans l'alcool et saponifiée par ébullition à reflux pendant 3 heures avec le quart de son poids de potasse dissoute dans un peu d'eau. On verse dans une grande quantité d'eau glacée, extrait à l'éther, lave la couche éthérée une fois à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore l'éther au bain-marie en terminant sous vide.

La résine ainsi saponifiée est chromatographiée par portions de 30 g., dissous dans 1,5 l. d'éther de pétrole bien sec, sur 300 g. d'alumine activée de force III-IV préparée au laboratoire⁽²⁶⁾. L'élution

⁽²⁵⁾ ROTH et JEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1949, 32, 1620.

⁽²⁶⁾ DUPONT, DULOU et VILKAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], 45, 785.

par 1 l. d'éther de pétrole donne une première fraction riche en α -euphol (12 g.); le β -euphol est ensuite élué par 750 cm³ de benzène.

Les premières fractions réunies de trois chromatographies sont acétylées par un mélange à parties égales d'anhydride acétique et de pyridine pendant 2 heures au bain-marie à reflux; après précipitation par l'eau et recristallisation dans l'alcool on obtient finalement 24 g. d'acétate d' α -euphyle pur. Il se présente en fines aiguilles incolores.

Par saponification au moyen de potasse alcoolique à chaud on obtient l' α -euphol, ou euphol, en aiguilles feutrées; par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine à chaud on passe ensuite au benzoate d'euphyle. La bromuration de l'acétate d'euphyle par le brome dans l'acide acétique à froid conduit à l'acétate de dibromoeuphyle; son hydrogénation par le platine dans le mélange solvant acétate d'éthyle-acide acétique (1 : 1) à l'acétate de dihydroeuphyle dont la saponification par la potasse donne le dihydroeuphol et la benzoylation pyridinée de celui-ci le benzoate de dihydroeuphyle.

Tous ces produits sont cristallisés; leurs constantes sont résumées dans le tableau suivant :

	Formule brute	F. (1)	$[\alpha]_D^{20}$ (2)
Acétate d'euphyle	C ₃₃ H ₅₂ O ₂	107°5-108°	+ 39°1 (c = 2,15 o/o)
Euphol	C ₃₀ H ₅₀ O	114°5-115°	+ 33°6 (c = 1,25 o/o)
Benzoate d'euphyle	C ₃₇ H ₅₄ O ₂	139 -141°	+ 63° (c = 2,5 o/o)
Acétate de dibromoeuphyle.	C ₃₃ H ₅₂ O ₂ Br ₂	142°5-143°5	+ 25°5 (c = 1,1 o/o)
Acétate de dihydroeuphyle.	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	124° -125°	+ 37°5 (c = 0,8 o/o)
Dihydroeuphol	C ₃₀ H ₅₂ O	122° -123°	+ 34°5 (c = 0,85 o/o)
Benzoate de dihydroeuphyle.	C ₃₇ H ₅₆ O ₂	157°5-158°5	+ 54°5 (c = 0,6 o/o)

(1) Les points de fusion sont corrigés. Ceux qui sont supérieurs à 150° ont été déterminés dans le vide.

(2) Les pouvoirs rotatoires, pour la raie jaune du mercure, ont été pris dans un tube de 0,5 dm. et dans le chloroforme, sauf indication contraire.

COMPARAISON DU DIHYDROEUPHOL AVEC LE DIHYDROBASSÉOL

Essais d'extraction de basséol du beurre de Karité, gracieusement fourni par la Maison Astra. — La graisse est saponifiée, la partie insaponifiable est extraite à l'éther et acétylée. Par cristallisations fractionnées dans l'alcool, on sépare deux fractions, F. 171°-178° et F. 138°-138°5. La seconde fraction pourrait être de l'acétate de basséol (F. 141°), mais plusieurs essais d'hydrogénation au platine d'Adams et de Vavon et au nickel Raney à chaud sont restés sans résultat.

Acétate de dihydrobasséol envoyé par Sir Ian Heilbronn. — Il fond à 117°-119°. 13 mg., dissous dans 1,5 cm³ d'éther de pétrole, sont chromatographiés sur 0,5 g. d'alumine activée III. L'élution par 3 cm³ d'éther de pétrole donne 5,5 mg. de jolies aiguilles F. 120°-121°5; par recristallisation dans l'alcool le point de fusion monte à 122°-123°. Le mélange avec l'acétate de dihydroeuphyle (F. 124°-125°) fond à 122°5-124°.

ESSAIS DE CYCLISATION DE L'ACÉTATE D'EUPHYLE

Nous avons essayé successivement :

— l'acide chlorhydrique dans l'alcool, 2 heures de chauffage à reflux : résinification partielle, le reste étant constitué par le produit de départ;

— l'acide acétique contenant 1,5 o/o d'acide sulfurique; une nuit à la température ambiante : produit de départ inchangé; 1 heure au bain-marie : résine incristallisable, même après purification par chromatographie;

— l'acide acétique contenant 2 o/o d'acide *p*-toluène-sulfonique, à froid et à chaud : mêmes résultats qu'avec l'acide sulfurique;

— l'argile de Houdan activée par l'hydrogène à 350°, chauffage dans le toluène pendant 8 heures à reflux : produit de départ inchangé;

— le nickel de Raney, 2 heures à reflux dans le xylène : on obtient l'acétate de dihydroeuphyle F. 124°-125°, non déprimé par mélange avec un échantillon authentique (le nickel, même bien lavé, retient de l'hydrogène adsorbé).

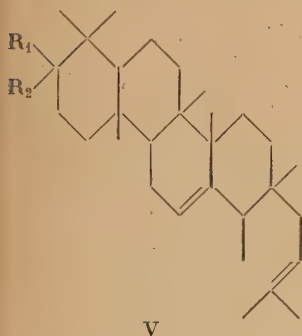
CHAPITRE II

LA FONCTION ALCOOL

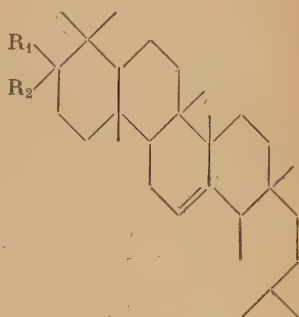
Dans notre formule provisoire nous servant d'hypothèse de travail (Va), nous avons placé la fonction alcool de l'euphol sur le carbone n° 2 par analogie avec la β -amyrine (I) et la grosse majorité des alcools triterpéniques naturels.

La vérification de son caractère secondaire est facile : elle est oxydée en fonction cétone par l'anhydride chromique dans l'acide acétique à froid, ou par l'acétone en présence d'isopropylate d'aluminium (méthode d'Oppenauer). A partir de l'euphol lui-même, on obtient ainsi l'euphone, ou plus exactement l'euphadiénone (l'euphol devant être nommé : euphadiénol), en aiguilles prismatiques incolores C₃₀H₄₈O, F. 117°5-118°, $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$ (Vb), caractérisée par son

oxime $C_{30}H_{49}ON$, F. $197^{\circ}5-198^{\circ}5$. A partir du dihydroeuphol (VIa), on obtient l'euphénone (VIb) sous forme d'une résine que nous n'avons pu faire cristalliser, mais qui donne facilement une oxime ($C_{30}H_{51}ON$, F. $211^{\circ}5-212^{\circ}5$) et une 2,4-dinitrophénylhydrazone ($C_{36}H_{54}O_4N_4$, F. $125^{\circ}-126^{\circ}$) bien cristallisées. L'euphénone peut également être préparée par hydrogénation catalytique en présence de platine de l'euphadiénone; elle constitue un point de départ intéressant pour la dégradation du cycle hydroxylé de l'euphol.



V



VI

- a) $R_1 = -OH$ $R_2 = -H$
 b) $R_1R_2 = =O$
 c) $R_1 = R_2 = -H$

- a) $R_1 = -OH$ $R_2 = -H$
 b) $R_1R_2 = =O$
 c) $R_1 = R_2 = -H$

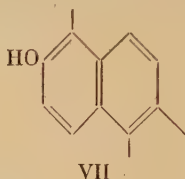
La réduction du carbonyle de l'euphadiénone par l'hydrate d'hydrazine dans un alcoolate de sodium (méthode de Wolff-Kishner) permet d'obtenir le carbure correspondant à l'euphol, ou euphadiène (Vc), en paillettes incolores $C_{30}H_{50}$, F. $100^{\circ}-101^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = +33^{\circ}5$. Nous avons utilisé une modification de la méthode, décrite par Herr et coll. ⁽²⁷⁾ et consistant à remplacer l'éthanol par du glycol, ce qui permet d'opérer en vase ouvert au lieu du tube scellé. Les constantes de l'euphadiène montrent que ce carbure est différent de tous les autres carbures en $C_{30}H_{50}$ actuellement connus, ce qui exclut la possibilité, qui était d'ailleurs peu probable, pour l'euphol de ne différer d'un de ses isomères (le lanostérol par exemple) que par la position de l'hydroxyle.

La même opération effectuée sur l'euphénone en vue de préparer l'euphène (VIc) ne nous a pas donné de produit cristallisé.

Afin de confirmer la place de l'hydroxyle de l'euphol sur le carbone 2, nous avons effectué la déshydrogénation par le sélénium de l'euphol. Un grand nombre d'alcools triterpéniques pentacycliques, soumis à la déshydrogénation, fournissent, entre autres produits

(²⁷) HERR, WHITMORE et SCHIESSLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, 67, 2061.

aromatiques, le 6-hydroxy 1,2,5-triméthylphénanthrène ou oxy-agathalène (VII). La formation de ce naphтол aux dépens des cycles A et B du squelette triterpénique a donné des indications précieuses sur la structure de ces cycles et a permis, concurremment à d'autres preuves, de localiser la fonction alcool sur le carbone 2 ⁽²⁸⁾. Dans notre cas, il



nous a été malheureusement impossible jusqu'à présent de caractériser un produit pur dans la fraction phénolique des produits de déshydrogénation.

Pour clore ce chapitre, indiquons qu'en même temps et indépendamment de nous, Roth et Jeger ⁽²⁵⁾ étudiaient également la fonction alcool de l'euphol et effectuaient de leur côté sensiblement la même série de réactions. Ces auteurs ont préparé l'euphadiénone qu'ils ont caractérisée par sa semicarbazone et sa 2,4-dinitrophénylhydrazone, et l'euphadiène. En plus, ils ont réussi à faire cristalliser l'euphénone, caractérisée par sa semicarbazone et sa 2,4-dinitrophénylhydrazone, ainsi que l'euphène (voir dans la partie expérimentale un tableau comparant leurs résultats aux nôtres).

Partie expérimentale.

OXYDATION DE L'EUPHOL

1° *Par l'anhydride chromique.* — A 1,82 g. d'euphol, dissous dans 40 cm³ d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte en agitant une solution de 0,35 g. d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau (environ la quantité théorique) en 2 heures de temps, le tout étant maintenu à + 10°. Après une nuit de repos à la température ambiante, on réduit l'excès d'anhydride chromique n'ayant pas réagi par 10 cm³ de méthanol, concentre à froid sous vide, reprend par l'éther et l'eau qui enlève les sels de chrome, lave la couche étherée à la soude diluée et à l'eau, sèche sur sulfate de soude et évapore l'éther. Le résidu résineux cristallise dans l'alcool; on obtient 0,70 g. de cristaux incolores F. 110°-111°. Par chromatographie des

⁽²⁸⁾ RUZICKA et coll., *Helv. Chim. Acta*, 1932, 15, 454, 1506; 1934, 17, 450; 1936, 19, 370, 386, 1391.

eaux-mères évaporées, sur alumine III-IV, dans le mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1), on retire encore 100 mg. de produit identique au précédent. Le reste est incristallisable. Après recristallisation dans l'alcool et dans l'acétone on obtient des aiguilles prismatiques incolores : F. 117°5-118°, $[\alpha]_D^{18} = + 62^\circ$ ($c = 2,5$ o/o).

Mélange avec l'euphol de départ (114°5-115°) : F. 96°-97°.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{48}O$ o/o : C, 84,84 ; H, 11,39. — Tr. : C, 84,84, 84,84 ; H, 11,19, 11,27.

On a l'euphadiénone (Vb).

Oxime. — 100 mg. d'euphadiénone sont traités par 100 mg. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 10 cm³ d'un mélange alcool absolu-pyridine (1 : 1) au bain-marie pendant 2 h. 30. L'addition d'eau fait précipiter 80 mg. de paillettes gonflées par le solvant, recristallisées dans l'alcool absolu : F. 197°5-198°5.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{49}ON$ o/o : C, 81,94 ; H, 11,23 ; N, 3,19. — Tr. : C, 81,73, 81,50 ; H, 10,88, 10,76 ; N, 3,35.

2° *Par la méthode d'Oppenauer.* — 200 mg. d'euphol sont dissous dans un mélange de 20 cm³ de benzène anhydre et de 6 cm³ d'acétone distillée et séchée sur chlorure de calcium. L'on ajoute 1 g. d'isopropylate d'aluminium et chauffe à reflux 8 heures au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on reprend par l'éther, lave à l'acide chlorhydrique dilué, à la soude et à l'eau et cristallise dans l'alcool aqueux. Par recristallisation dans le même solvant, on obtient 70 mg. d'aiguilles incolores : F. 113°-114°, non déprimé par mélange avec un échantillon d'euphadiénone obtenue par oxydation chromique.

OXYDATION CHROMIQUE DU DIHYDROEUPHOL

Elle est effectuée sur 1 g. de dihydroeuphol dans les mêmes conditions que sur l'euphol. Le résidu d'évaporation de l'éther, une résine jaune clair, ne cristallise pas, même après un assez long séjour en présence d'un peu d'alcool.

150 mg. de cette résine sont dissous dans 10 cm³ d'un mélange à parties égales d'alcool absolu et de pyridine et additionnés de 150 mg. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après 2 h. 30 de chauffage au bain-marie, on ajoute de l'eau jusqu'à turbidité ; l'*oxime* de l'*euphénone* (Vlb) cristallise par refroidissement en paillettes avec un rendement quantitatif. Après trois recristallisations dans le mélange acétone-alcool (1 : 3) et dans l'acétone : F. 211°5-212°5, inchangé par recristallisations ultérieures.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{51}ON$ o/o : C, 81,57 ; H, 11,64 ; N, 3,17. — Tr. : C, 81,51, 81,31 ; H, 11,59, 11,47 ; N, 3,08.

Sa 2,4-dinitrophénylhydrazone s'obtient également très aisément par addition à froid de 100 mg. de 2,4-dinitrophénylhydrazine, dissoute dans quelques gouttes d'acide sulfurique et diluée par de l'alcool, à 200 mg. d'euphénone amorphe, dissoute dans un peu d'alcool. Une demi-minute après le mélange, il précipite de jolies aiguilles orangées, fondant à 113°-116° et qui sont purifiées par chromatographie dans le mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1) sur 5 g. d'alumine activée de force III, suivie de deux recristallisations du cœur d'élution dans le mélange alcool-acétate d'éthyle (1 : 1) : F. 125°-126°.

Anal. : Calc. pour $C_{36}H_{34}O_4N_4$ 0/0 : C, 71,27; H, 8,97; N, 9,23. — Tr. : C, 70,60, 70,74; H, 8,60, 8,59; N, 9,18, 8,89.

Par *hydrogénation catalytique* de l'euphadiénone, dans les mêmes conditions que pour hydrogéner l'acétate d'euphyle, c'est-à-dire au moyen de platine d'Adams ou de Vavon dans le mélange solvan; acide acétique-acétate d'éthyle (1 : 1), il y a absorption de 1,07 mol. d'hydrogène. Le produit obtenu est une résine amorphe qui donne la même oxime et la même 2,4-dinitrophénylhydrazone que le produit d'oxydation chromique du dihydroeuphol.

RÉDUCTION DE L'EUPHADIÉNONE PAR LA MÉTHODE DE WOLFF-KISHNER

L'hydrate d'hydrazine à 90 0/0 a été préparé en concentrant une solution commerciale à 30 0/0 par distillation azéotropique avec du xylène, suivant la technique de Hurd et Bennett⁽²⁹⁾. La teneur en hydrate d'hydrazine pur était déterminée par titration au bromure-bromate⁽³⁰⁾.

On chauffe ensemble 3 g. d'euphadiénone, 75 cm³ d'une solution à 5 0/0 de sodium dans l'éthylène-glycol et 3,5 g. d'hydrate d'hydrazine à 90 0/0, pendant 6 heures à reflux (bain métallique vers 210°). Après réaction, on reprend par l'eau et par l'éther, lave la couche étherée à l'acide chlorhydrique dilué et plusieurs fois à l'eau et cristallise dans le mélange acétone-alcool (1 : 4). Le point de fusion des paillettes incolores obtenues se fixe à F. 100°-101°, $[\alpha]_D^{23} = + 33^{\circ}5$ ($c = 2,6$ 0/0).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{50}$ 0/0 : C, 87,73; H, 12,27. — Tr. : C, 87,71, 87,57; H, 12,03, 12,05.

On a l'euphadiène (Vc). Rendement en produit cristallisé brut : 60 0/0 par rapport à l'euphadiénone de départ.

Réduction de l'euphénone. — Même mode opératoire que ci-dessus. Le produit résultant est amorphe.

⁽²⁹⁾ HURD et BENNETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 265.

⁽³⁰⁾ KURTENACKER et WAGNER, *Z. Anorg. Chem.*, 1921, 120, 265.

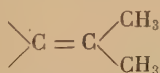
TABLEAU COMPARATIF DES CONSTANTES
INDIQUÉES PAR ROTH ET JEGER (25) ET DES NÔTRES

	Roth et Jeger	Nous
Euphadiénone	F. 119°-120° [α] _D + 69° ($c = 0,992$)	F. 117°5-118° [α] _J + 62° ($c = 2,5$)
S. micarbazone.	F. 181°-182°	—
2,4-dinitro	F. 151°-152°	—
Oxime	—	F. 197°5-198°5
Euphadiène	F. 102° [α] _D + 38° ($c = 1,055$)	F. 100°-101° [α] _J + 33°5 ($c = 2,6$)
Euphénone	F. 68°	non cristallisé
Semicarbazone.	F. 125°	—
2,4-dinitro	F. 126°-127°	F. 125°-126°
Oxime	—	F. 211°5-212°5

CHAPITRE III

LA CHAÎNE LATÉRALE

Ainsi que nous l'avons dit dans le premier chapitre, il a été démontré par Jeger et Krusi (23) que la double liaison hydrogénable de l'euphol est de nature isopropylidénique :



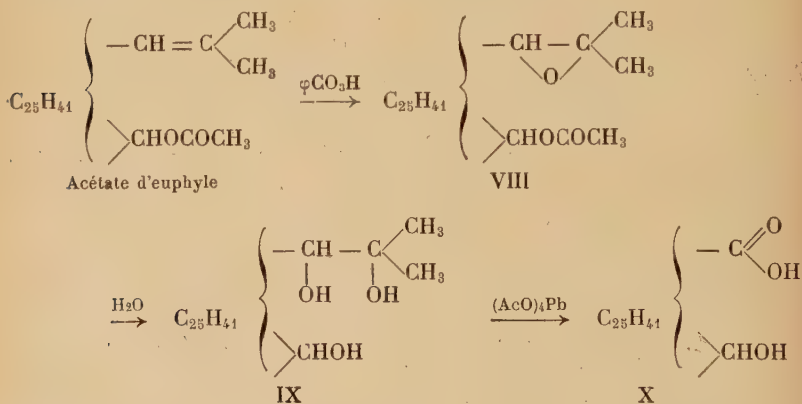
Ces auteurs effectuaient pour la scinder l'oxydation par le tétraoxyde d'osmium, suivie de la coupure du glycol ainsi formé par le tétracétate de plomb, et caractérisaient l'acétone dans les parties volatiles résultant de la coupure sous forme de sa 2,4-dinitrophénylhydrazone (voir chap. I^{er}). Plus récemment, McDonald et coll. (24) arrivaient au même résultat en faisant appel à l'ozonolyse quantitative.

Dans notre hypothèse de travail (V), nous avons supposé que cette



double liaison isopropylidénique provenait de l'ouverture du cycle E de la β -amyrine (I), auquel cas elle ferait partie d'une chaîne de cinq atomes de carbone. Le seul moyen de vérifier la longueur de cette chaîne est de la raccourcir par les méthodes d'oxydation appropriées, les produits de dégradation ainsi obtenus devant être à caractère acide jusqu'à ce que soit atteint le point d'attache de la chaîne sur le reste de la molécule.

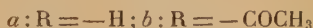
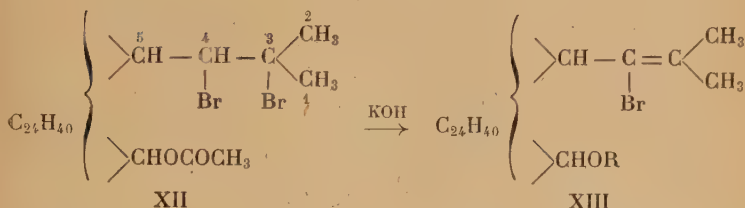
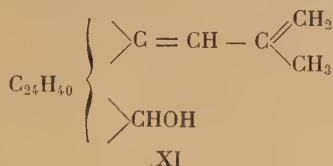
Nous avons voulu étudier tout d'abord la partie non volatile résultant de la coupure de la double liaison. A cet effet, nous avons refait le travail de Jeger et Krusi, à cette différence près que nous avons cherché une autre méthode pour préparer le glycol intermédiaire, l'oxydation osmique ne permettant de travailler que sur de trop faibles quantités de matière. Nous avons utilisé l'acide perbenzoïque qui fixe à la température de -5° un seul atome d'oxygène sur la double liaison réactive de l'acétate d'euphyle, l'autre double liaison n'étant pas touchée dans ces conditions (voir partie expérimentale, fig. 1, courbe a). On obtient ainsi à l'état cristallisé l'acétate de monoxyeuphyle $C_{32}H_{52}O_3$, F. 126° - 127° , $[\alpha]_D^{20} = +35.4$ (VIII). Cet oxyde est facilement hydrolysé par les alcalis et l'on obtient le glycol en question, ou plus exactement le triol (IX), puisqu'il y a saponification simultanée de la fonction acétate, avec un point de fusion légèrement supérieur à celui de Jeger et Krusi :



Enfin la coupure de l'euphène-triol au moyen du tétracétate de plomb donne, comme partie non volatile, un acide-alcool $C_{27}H_{44}O_3$, F. 233.5 - 234.5 (X), dont la formation prouve la nature secondaire-tertiaire de la double liaison isopropylidénique et exclut la possibilité qu'elle soit directement attachée à un cycle.

Pour pousser plus loin la dégradation de la chaîne latérale de l'euphol, nous avons voulu préparer le diène conjugué (XI) à partir

de l'acétate de dibromoeuphyle (XII), par enlèvement de deux molécules d'acide bromhydrique. La coupure de la double liaison ainsi formée en 4-5 devrait donner une fraction non volatile en C_{26} dont la nature nous aurait renseigné sur celle de l'atome de carbone 5 :



Malheureusement, les choses ne se sont pas passées ainsi. La saponification quantitative par la potasse alcoolique de l'acétate de dibromoeuphyle absorbe deux molécules de réactif au lieu des trois escomptées (2 pour les deux HBr, + 1 pour la fonction acétate) et conduit à un monobromure $C_{30}H_{49}OBr$, F. $150^{\circ}5-151^{\circ}5$, $[\alpha]_D^{20} = +26^{\circ}$, résistant à toute action ultérieure d'agents de débromhydratation (voir détails dans la partie expérimentale). Par reacétylation de sa fonction alcool, on a son acétate $C_{32}H_{51}O_2Br$, F. $129^{\circ}-129^{\circ}5$. La stabilité du monobromoeuphol semble indiquer qu'il s'est formé le bromure éthylénique XIIIa (acétate XIIIb), les atomes de brome du carbone 3 et d'hydrogène du carbone 4 étant les plus mobiles. Cette structure est confirmée par son hydrogénation au nickel Raney en présence de potasse qui redonne l'euphol en substituant le brome par un hydrogène. Signalons que le même monobromoeuphol a été préparé indépendamment de nous par McDonald et coll. ⁽²⁴⁾ avec sensiblement les mêmes constantes.

Un autre moyen de dégrader la chaîne aliphatique consistait à oxyder l'acide en C_{27} obtenu par enlèvement du groupe isopropylidène sous forme d'acétone (X). Mais, étant donné que sa préparation, effectuée de la manière décrite plus haut en passant par l'oxyde d'éthylène, nécessite trois opérations successives, avec purification obligatoire des produits intermédiaires, nous avons essayé de voir si on ne pouvait pas l'obtenir directement, avec un meilleur rendement et plus rapidement, par oxydation permanganique de l'acétate d'euphyle.

Le permanganate de potassium, agissant en milieu acétonique à froid, conduit avec un rendement de 26 o/o à un acide monocarboxylique cristallisant dans l'alcool absolu en de très beaux prismes jaunes, fondant à 231°-231°5, de formule brute $C_{27}H_{40}O_5$ ou $C_{27}H_{38}O_5$, $[\alpha]_D^{20} = +14^{\circ}2$. Par recristallisation dans un solvant aqueux, l'on obtient des aiguilles incolores, F. 245°5-246°5, dont l'analyse concorde avec $C_{27}H_{42}O_6$ ou $C_{27}H_{40}O_6$, $[\alpha]_D^{20} = +22^{\circ}9$, qui proviennent donc de la forme prismatique jaune par fixation d'une molécule d'eau ; on peut d'ailleurs facilement revenir à la forme anhydre jaune par une recristallisation dans l'alcool absolu. L'estérification de cet acide, provisoirement appelé eupholique, au moyen du sulfate de méthyle, donne l'ester méthylique $C_{28}H_{42}O_5$ ou $C_{28}H_{40}O_5$, lequel se saponifie aisément pour redonner l'acide de départ. L'hydroxylamine en présence de potasse ou de pyridine donne une monoxime incolore $C_{27}H_{41}O_5N$ ou $C_{27}H_{39}O_5N$, F. 207°5-208°5 ; oxime de l'ester méthylique : $C_{28}H_{43}O_5N$ ou $C_{28}H_{41}O_5N$, F. déc. 264°5-265°5.

Que s'est-il passé ? Le traitement par le permanganate de l'acétate d'euphyle a bien coupé la double liaison isopropylidénique en donnant un acide en C_{27} comme nous le voulions, mais il a, en même temps, touché la fonction acétate et la double liaison inerte. Nous essaierons, au chapitre suivant, de préciser ces deux dernières actions, responsables en particulier de la couleur jaune de l'acide eupholique ; occupons-nous pour le moment de sa fonction acide seulement.

La saponification aisée de l'ester méthylique de l'acide eupholique (en 2 heures avec de la potasse méthylique à reflux) montre que le carboxyle n'est pas stériquement encombré, c'est-à-dire qu'il est attaché à un carbone qui n'est pas tétrasubstitué. Donc ce carbone porte au moins un atome d'hydrogène et la chaîne latérale de l'euphol contient le groupement :



Pour la dégrader davantage, l'acide eupholique convient bien mieux que l'acide alcool $C_{27}H_{44}O_3$ (X) qui comporte encore dans sa molécule une fonction alcool et une double liaison susceptibles de réagir avec l'oxydant et de fausser l'interprétation des résultats, ce qui n'est pas le cas dans l'acide eupholique où elles ont déjà été oxydées au maximum (voir chapitre suivant). En traitant celui-ci par l'anhydride chromique en solution acétique à 70°, l'on obtient avec un rendement de 60 o/o un composé à caractère acide, également jaune, $C_{26}H_{38}O_5$ ou $C_{26}H_{36}O_5$, F. 191°5-192°, $[\alpha]_D^{20} = +14^{\circ}5$. Il s'agit très vraisemblablement de l'homologue immédiatement inférieur de

Partie expérimentale.

ACTION DE L'ACIDE PERBENZOÏQUE
SUR LES ACÉTATES D'EUPHYLE ET DE DIHYDROEUPHYLE

On dissout 1 g. de chaque acétate dans du chloroforme froid, ajoute à chacun 10 cm³ de solution chloroformique d'acide perbenzoïque 1,4 N et complète à 25 cm³ avec le même solvant. On prépare en même temps une solution témoin et garde les trois fioles d'abord 24 heures à -5° , puis plusieurs jours à $+15^{\circ}$. De temps en temps, l'on prélève des prises d'essai de 2 cm³ dans lesquelles on titre l'acide perbenzoïque restant par iodométrie au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium à 0,1 N, d'où le nombre d'atomes d'oxygène absorbés au bout d'un temps donné.

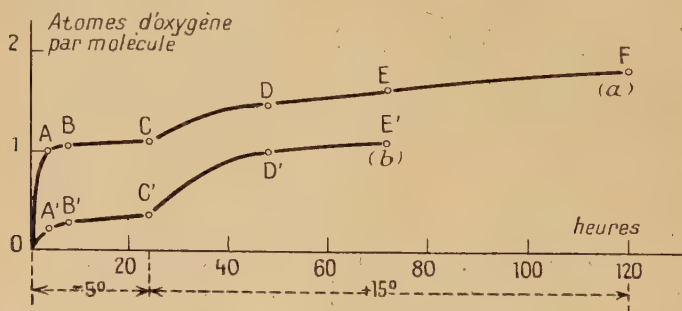


Fig. 1. — Courbes de dosage par l'acide perbenzoïque de :

- a) l'acétate d'euphyle,
b) l'acétate de dihydroeuphyle.

Les résultats sont consignés sur la figure 1. La courbe a) montre qu'au bout de 24 heures à -5° l'acétate d'euphyle absorbe 1,04 atomes d'oxygène, alors que le dérivé dihydro (courbe b) n'en absorbe que 0,35. A $+15^{\circ}$ celui-ci complète son absorption d'oxygène à 1,05 atomes en 24 heures et le premier à 1,82 atomes en 96 heures.

Les eaux des dosages A, B et C sont réunies et la couche chloroformique décantée, lavée à l'eau et à la soude diluée, séchée et le solvant évaporé à froid sous vide. Le résidu cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, recristallisées, en chauffant le moins possible à cause de l'hydrolyse commençante, dans l'alcool aqueux, F. 126° - 127° , $[\alpha]_D^{23} = +35^{\circ}4$ ($c = 1,7$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{52}O_3$ o/o : C, 79,28 ; H, 10,81. — Tr. : C, 78,71 ; H, 10,59.

On a l'acétate de monoxyeuphyle (VIII).

Les eaux du dosage F sont jointes à ce qui reste dans la fiole correspondant à l'acétate d'euphyle, et traitées comme précédemment. Le résidu est cristallisé dans l'alcool aqueux. Aiguilles incolores ne donnant pas de coloration avec le tétranitrométhane, F. 174°-177°, inchangé par recristallisations ultérieures.

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{52}O_4$ 0/0 : C, 76,75 ; H, 10,47 ; pour $C_{32}H_{54}O_5$: C, 74,08 ; H, 10,49. — Tr. : C, 75,50, 75,47 ; H, 10,67, 10,50.

On a affaire à un mélange d'acétate de dioxyeuphyle et du produit d'hydrolyse d'une fonction oxyde d'éthylène, ce qui expliquerait la fusion peu nette de ce corps.

Enfin, le résidu des dosages D' et E', joint au contenu restant dans la fiole de l'acétate de dihydroeuphyle, est également extrait de la même façon. Par cristallisations dans l'acétone, on obtient des aiguilles incolores, F. 178°-178°5, $[\alpha]_D^{25} = +63^{\circ}5$ ($c = 2,7$ 0/0).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{54}O_3$ 0/0 : C, 78,95 ; H, 11,18. — Tr. : C, 79,31, 79,05 ; H, 11,59, 11,68.

On a l'acétate d'oxydihydroeuphyle (XVIII, p. 30).

Par saponification de ce dernier au moyen de potasse méthylique à 5 0/0 (1 h. 30 au bain-marie), on obtient l'oxydihydroeuphol, cristallisant dans l'alcool aqueux, F. 137°-137°5.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{52}O_2$ 0/0 : C, 81,02 ; H, 11,79. — Tr. : C, 80,70 ; H, 11,79.

HYDROLYSE ET COUPURE AU TÉTRACÉTATE DE PLOMB
DE L'ACÉTATE DE MONOXYEUPHYLE

Une solution de 2,5 g. de ce corps dans 20 cm³ d'alcool est additionnée d'eau jusqu'à trouble persistant à chaud et chauffée 30 minutes au bain-marie. Puis l'on ajoute 25 cm³ de potasse méthylique à 5 0/0 et chauffe encore 1 h. 30. Le produit de réaction, extrait à l'éther et lavé à l'eau, cristallise par digestion dans l'éther de pétrole lourd en paillettes incolores (1,25 g.), recristallisées dans le mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1), puis dans le benzène. F. 192°-193°, $[\alpha]_D^{25} = +26^{\circ}7$ ($c = 2,4$ 0/0).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{52}O_3$ 0/0 : C, 78,20 ; H, 11,38. — Tr. : C, 77,85 ; H, 11,29.

On a l'euphène-triol (IX) pour lequel Jeger et Krusi (23) indiquent F. 190°-191°.

L'oxydation par le tétracétate de plomb s'effectue en dissolvant 500 mg. d'euphène-triol dans 10 cm³ d'acide acétique glacial, 530 mg.

(1,1 mol.) de réactif dans 20 cm³ d'acide acétique et en abandonnant le mélange des deux solutions pendant 48 heures à la température ambiante. On reprend ensuite par l'eau et l'éther et sépare parties acide et neutre.

La fraction acide (90 mg.) (acide X) cristallise dans l'acétate d'éthyle en fines aiguilles incolores, recristallisées dans le même solvant. F. 233°5-234°5.

Anal. : Calc. pour C₂₇H₄₄O₃ o/o : C, 77,83 ; H, 10,65. — Tr. : C, 77,38 ; H, 10,68.

La fraction neutre, dissoute dans le méthanol, est oxydée par 3 cm³ d'eau oxygénée à 30 o/o, ajoutée en deux fois, en présence de 5 cm³ de potasse méthylique à 5 o/o pendant 1 heure au bain-marie. L'on obtient 100 mg. d'acide, cristallisé dans l'acétate d'éthyle. F. 231°5-232°5 non déprimé par mélange avec l'acide précédent.

HYDROLYSE DE L'ACÉTATE DE DIBROMOEUPHYLE

Elle est effectuée au moyen de potasse alcoolique demi-normale.

	A froid			A 95°	
Temps, en heures	0	2	3	5,5	5
Mol. de potasse absorbées. .	0	0,76	1,02	1,96	2,09

Le tableau ci-dessus, donnant la quantité de potasse absorbée en fonction du temps, montre qu'il y a absorption pratiquement d'une molécule de potasse à froid au bout de 3 heures, et de deux molécules au bout d'une demi-heure à chaud, correspondant à l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique et à la saponification de la fonction acétate. Le produit de réaction des deux derniers titrages cristallise en aiguilles incolores feutrées. Après recristallisations dans l'alcool et l'acétone aqueux, F. 150°5-151°5, $[\alpha]_D^{19} = +26^\circ$ ($c = 1,45$ o/o).

Anal. : Calc. pour C₃₀H₄₉OBr o/o : C, 71,26 ; H, 9,77 ; Br, 15,81 ; O, 3,16. — Tr. : C, 71,77 ; H, 9,77 ; Br, 15,55 ; O, 3,15.

On a le monobromoeuphol (XIIIa).

Acétate de monobromoeuphyle (XIIIb). — 200 mg. du produit précédent sont dissous dans 30 gouttes de pyridine et additionnés de 15 gouttes d'anhydride acétique. On chauffe 2 heures au bain-marie. Le produit de réaction, séparé de la façon habituelle, cristallise dans l'alcool en paillettes nacrées. F. 129°-129°5.

Anal. : Calc. pour C₃₂H₅₁O₂Br o/o : C, 70,18 ; H, 9,39. — Tr. : C, 69,64 ; H, 9,27.

Essais de débromhydratation du monobromoeuphol. — Nous avons essayé successivement le traitement par la potasse dans l'alcool amylique (130°), par la potasse concentrée (20 o/o) de longue durée (36 heures), par le phénate de sodium, par la potasse dans l'éthylène-glycol (200°), par l'amidure de sodium. On obtient dans chaque cas soit le monobromoeuphol de départ, soit des produits exempts de brome, mais résineux.

De même, des essais de *réduction de l'halogène* par le couple zinc-cuivre dans l'alcool et par le zinc en milieu acétique sont restés infructueux.

Par contre, l'*hydrogénation* du monobromoeuphol au nickel Raney en présence de potasse dans l'alcool durant 15 heures à froid et à la pression atmosphérique, donne un produit cristallisé exempt de brome, F. 114°-115°, non déprimé par mélange avec le dihydro-euphol; par acétylation pyridinée des eaux-mères on obtient des cristaux, F. 105°5-106°5, non déprimés par mélange avec l'acétate d'euphyle. Le produit d'hydrogénation est donc un mélange d'euphol et de dihydroeuphol.

OXYDATION PERMANGANIQUE DE L'ACÉTATE D'EUPHYLE

A une solution de 5 g. d'acétate d'euphyle dans de l'acétone distillée sur permanganate, maintenue à + 9°-10°, on ajoute par petites portions et en agitant 10 g. de permanganate de potassium dissous dans environ 1 l. d'acétone. Après une nuit de repos, on décompose l'excès de permanganate par addition d'un peu d'éthanol, essore le bioxyde de manganèse précipité et distille l'acétone. Le bioxyde, qui retient beaucoup de produit solide, est extrait au Soxhlet par du méthanol; celui-ci est évaporé et l'ensemble des deux résidus, repris par l'éther, est séparé en parties neutre et acide par de la soude à 5 o/o. Par acidification de la solution alcaline, on extrait 2,8 g. d'acides sous forme d'une résine jaune qui cristallise par digestion dans un peu d'éther. Après une recristallisation dans l'alcool absolu on obtient 1,3 g. de gros prismes jaunes. F. 231°-231°5, $[\alpha]_D^{17} = +14^{\circ}2$ ($c=1,1$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{27}H_{40}O_5$ o/o : C, 72,94 ; H, 9,07 ; pour $C_{27}H_{38}O_5$: C, 73,27 ; H, 8,65. — *Tr.* : C, 72,53, 72,57 ; H, 9,07, 9,15.

Ces résultats d'analyse, ainsi que plusieurs des suivants, n'excluent pas l'homologue inférieur $C_{26}H_{38}O_5$ ou $C_{26}H_{36}O_5$, mais la formation de celui-ci à partir de l'euphol $C_{30}H_{50}O$ par départ d'une molécule d'acétone ne serait pas explicable. D'ailleurs des difficultés de com-

bustion ont été observées au cours des analyses de l'acide eupholique et de ses dérivés.

Par recristallisation de l'acide jaune dans l'alcool aqueux à 50 o/o l'on obtient des aiguilles incolores. $F. 245^{\circ}5-246^{\circ}5$, $[\alpha]_D^{17} = + 22^{\circ}9$ ($c = 1,05$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{27}H_{42}O_6$ o/o : C, 70,09; H, 9,15; pour $C_{27}H_{40}O_6$: C, 70,40; H, 8,75. — Tr. : C, 69,94, 70,15; H, 8,98, 9,04.

Des aiguilles on peut facilement repasser aux prismes jaunes par une recristallisation dans l'alcool absolu.

On a l'acide eupholique.

Les deux formes sont très solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, peu solubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole. Leur solution alcaline est rouge; ils ne donnent pas de coloration avec le tétranitrométhane.

Poids moléculaire par l'indice d'acide :

Prismes : Calc. pour $C_{27}H_{40}O_5$: $M = 444$; pour $C_{27}H_{38}O_5$: $M = 442$. — Tr. : I. A. = 128 mg. KOH/g.; $M = 437$.

Aiguilles : Calc. pour $C_{27}H_{42}O_6$: $M = 462$; pour $C_{27}H_{40}O_6$: $M = 460$. — Tr. : I. A. = 119 mg. KOH/g.; $M = 469$.

Spectre d'absorption ultra-violette : voir chapitre suivant (fig. 2, courbe a).

Oxydation permanganique de l'euphol. — Elle est effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'acétate d'euphyle et ne donne aucun produit cristallisé.

Ester méthylique de l'acide eupholique. — On neutralise exactement 1 g. d'acide en solution alcoolique par de la potasse méthylique en présence de phénolphtaléine et l'on distille les alcools en terminant sous vide jusqu'à siccité absolue du résidu. On ajoute un peu de benzène anhydre et 0,6 g. de sulfate diméthylique fraîchement distillé. On chauffe 1 heure au bain-marie à reflux en évitant les rentrées d'humidité. Au bout de ce temps, la masse solide s'est entièrement dissoute en cédant la place à un précipité floconneux blanc de sulfate de méthyle et de potassium. On chauffe encore 1 heure avec de l'eau pour décomposer l'excès de réactif, laisse refroidir, reprend par l'éther et lave à la soude diluée et à l'eau. Après évaporation du solvant et cristallisation dans l'alcool, on obtient 0,7 g. de cristaux en aiguilles jaune clair, dont le point de fusion dépend, comme dans le cas de l'acide, de la teneur en eau du solvant de cristallisation. Mais les deux formes extrêmes, anhydre et monohydratée, n'ont pas pu être isolées ici; c'est pourquoi il n'est pas possible de donner pour

l'ester méthylique un point de fusion nettement défini; il oscille entre F. 160°5-161° et F. 190°-190°5, $[\alpha]_D^{20} = +13^\circ$ ($c = 1,85$ o/o) pour un produit fondant à 160°5-161° :

Anal. : Calc. pour $C_{28}H_{42}O_5$ o/o : C, 73,32 ; H, 9,23 ; pour $C_{28}H_{40}O_5$: C, 73,65 ; H, 8,83. — Tr. : C, 72,29, 72,64 ; H, 9,27, 9,31 pour F. 190°-191° ; C, 72,61, 72,69 ; H, 8,92, 9,06 pour F. 160°-161° ; C, 72,97, 73,00 ; H, 9,08, 9,21 pour F. 168°-169°,

le dernier échantillon ayant été cristallisé dans l'anhydride acétique.

Saponification de l'ester méthylique. — 30 mg. de l'ester (F. 184°-185°), dissous dans un peu d'alcool, sont chauffés à reflux avec 3 cm³ de potasse méthylique à 3 o/o pendant 2 heures. Par acidification, extraction à l'éther et cristallisation dans l'alcool, on obtient 20 mg. de cristaux jaunes. F. 231°5-232°5. Mélange avec l'acide eupholique de départ : F. 231°5-232°5.

Oxime de l'acide eupholique. — 200 mg. d'acide eupholique, 190 mg. (6 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 300 mg. (12 mol.) de potasse sont chauffés ensemble dans de l'alcool à reflux pendant 2 h. 30. La solution, initialement verte, devient très rapidement jaune. On l'acidifie par de l'acide chlorhydrique, dilue avec une grande quantité d'eau et sépare les paillettes précipitées. Après une recristallisation dans l'alcool aqueux et deux dans le mélange chloroforme-méthanol, on obtient 80 mg. de petits prismes incolores. F. 207°5-208°5.

Anal. : Calc. pour $C_{27}H_{41}O_5N$ o/o : C, 70,55 ; H, 8,99 ; N, 3,05 ; pour $C_{27}H_{39}O_5N$: C, 70,87 ; H, 8,59 ; N, 3,06. — Tr. : C, 70,11, 70,29 ; H, 8,71, 8,68 ; N, 2,94.

Oxime de l'ester méthylique. — 100 mg. d'ester méthylique de l'acide eupholique et 100 mg. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 5 cm³ d'alcool absolu et autant de pyridine sont chauffés 28 heures au bain-marie. Après précipitation par l'eau et recristallisation dans l'alcool on a 50 mg. d'aiguilles incolores. F. 264°5-265°5 avec décomposition.

Anal. : Calc. pour $C_{28}H_{43}O_5N$ o/o : C, 71,00 ; H, 9,15 ; N, 2,96 ; pour $C_{28}H_{41}O_5N$: C, 71,30 ; H, 8,76 ; N, 2,97. — Tr. : C, 70,52, 70,44 ; H, 8,76, 8,70 ; N, 2,97, 3,09.

Par saponification au moyen de potasse méthylique à 3 o/o durant 5 heures au bain-marie, on retombe sur l'oxime de l'acide F. 206°5-207°5 non déprimé par mélange avec l'oxime de l'acide précédemment préparée.

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ACIDE EUPHOLIQUE

0,5 g. d'acide eupholique, dissous dans 15 cm³ d'acide acétique cristallisable distillé sur anhydride chromique, sont oxydés à 70° par 0,22 g. d'anhydride chromique dans l'acide acétique (3 atomes d'oxygène) ajouté en 1 h. 30. On garde encore 3 heures à la même température, puis reprend par l'éther et lave cinq fois à l'eau pour éliminer l'acide acétique. Le résidu d'évaporation de l'éther cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles jaunes (300 mg.), recristallisées dans le tétrachlorure de carbone. F. 191°5-192°, $[\alpha]_D^{23} = +14.5$ ($c = 2,1$ o/o).

Anal. : Calc. pour C₂₆H₃₈O₅ o/o : C, 72,52; H, 8,89; pour C₂₆H₃₆O₅ : C, 72,86; H, 8,47. — *Tr.* : C, 72,18, 72,06; H, 8,91, 8,77.

On a l'acide nor-eupholique.

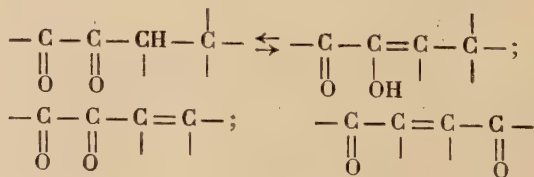
Ester méthylique. — Même mode opératoire que pour l'estérification de l'acide eupholique. On obtient des aiguilles jaunes. F. 140°5-141°5.

Saponification de cet ester. — Effectuée par la potasse méthylique à 3 o/o. Au bout de 2 heures de chauffage, on sépare parties acide et neutre. La fraction neutre est négligeable, la saponification a été totale.

CHAPITRE IV

LA DOUBLE LIAISON INERTE

Nous avons vu au chapitre précédent que le permanganate de potassium acétonique à froid touche la molécule d'euphol au niveau de la fonction alcool et de la double liaison inerte en même temps qu'il coupe la double liaison isopropylidénique; en effet, l'acide eupholique obtenu (voir p. 23) comporte dans sa molécule trois atomes d'oxygène en plus de sa fonction acide. Sa couleur jaune et son spectre d'absorption ultra-violette qui présente un maximum à 270 mμ, log ε = 3,89, caractéristique d'une conjugaison (voir partie expérimentale, fig. 2, courbe a), peuvent provenir de l'un des trois groupes chromophores suivants :



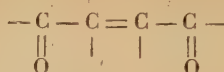
En supposant que le cinquième atome d'oxygène de l'acide eupholique est aussi sous forme cétonique, le premier de ces trois groupes, une fonction α -dicétone en équilibre avec sa forme énoalisée, correspondrait à la formule brute $C_{27}H_{40}O_5$ de l'acide; les deux autres à $C_{27}H_{38}O_5$. Les différentes analyses de l'acide eupholique et de ses dérivés (voir partie expérimentale du chapitre précédent), plus proches de $C_{27}H_{40}O_5$ que de $C_{27}H_{38}O_5$, font pencher vers le groupe α -dicétone énoalisé ou diosphénol, ainsi que son mode d'obtention par oxydation permanganique d'une double liaison qui serait alors biseconde. Mais l'absence de réaction colorée avec le chlorure ferrique, ajoutée aux considérations qui vont suivre, nous décideront en faveur de la γ -dicétone $\alpha\beta$ -éthylénique.

En premier lieu, le même groupe chromophore se forme aussi par oxydation chromique de l'euphol. Les eaux-mères de cristallisation de l'euphadiénone (voir chap. II) contiennent évidemment un mélange incristallisable de produits d'oxydation plus ou moins avancée de l'euphol. Si l'on poursuit leur oxydation dans des conditions plus énergiques, par le mélange sulfo-chromique en solution acétique à 100°, l'on obtient avec un rendement de 5 o/o un acide jaune qui n'est autre que l'acide nor-eupholique dont nous avons parlé au chapitre précédent et qui ne diffère de l'acide eupholique que par un $-\text{CH}_2-$ de moins, sans modification des fonctions présentes. Le fait d'arriver au même terme d'oxydation, aussi bien par l'anhydride chromique que par le permanganate, nous interdit toute interprétation du mode d'obtention au point de vue de la nature du chromophore.

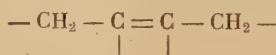
En second lieu, nous pouvons affirmer qu'il se forme aux dépens de la double liaison inerte. En effet, l'oxydation chromique à 70° de l'acétate de dihydroeuphyle conduit à un corps résineux, mais qui cristallise après saponification et benzylation en paillettes jaune citron $C_{37}H_{54}O_4$ ou $C_{37}H_{52}O_4$, F. 179°-180°5, dont le spectre ultra-violet présente un maximum d'absorption intense à 250 m μ , $\log \epsilon = 4,07$ (fig. 2, courbe *b*) (1). Ici, la fonction alcool de l'euphol étant bloquée par estérification et la double liaison réactive hydrogénée, il est logique de conclure qu'il y a eu oxydation des deux côtés en α de la double liaison inerte dont nous montrerons plus loin le caractère

(1) En opérant à 40°, McDonald et coll. (24) arrivent directement à obtenir cristallisé en aiguilles jaunes l'acétate correspondant, pour lequel ils indiquent $C_{35}H_{50}O_4$ et F. 96°-97°, à côté d'un acétate incolore $C_{33}H_{48}O_3$, F. 163°-164°. Ils les baptisent respectivement acétates de dicétodihydroeuphyle et de cétodihydroeuphyle et supposent qu'il y a eu oxydation en α de la double liaison inerte, respectivement des deux côtés et d'un seul côté. Par ailleurs, Roth et Jeger (25) obtiennent le groupement dicétonique jaune et absorbant dans l'ultra-violet en oxydant l'euphène (VI c, p. 11) où seule subsiste la double liaison inerte de l'euphol, et concluent de même.

bitertiaire, et que le chromophore en question est une γ -dicétone $\alpha\beta$ -éthylénique :



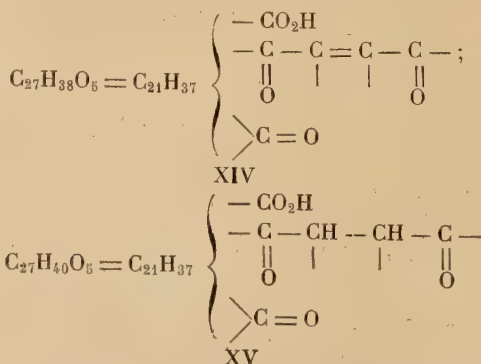
ce qui montre que cette double liaison est encadrée de deux méthylènes :



Dans l'acide eupholique $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_5$, le cinquième atome d'oxygène provient donc de la fonction alcool de l'euphol par oxydation en cétone ; c'est cette fonction cétone qui donne la monoxime de l'acide eupholique, les deux autres fonctions cétone étant peu réactives. Nous ne nous expliquons pas encore l'absence de coloration jaune de cette monoxime.

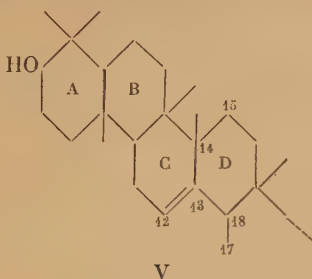
Signalons en passant que deux autres triterpènes tétracycliques, le lanostérol et l'acide α -élémolique (voir introduction) fournissent également par oxydation chromique une γ -dicétone $\alpha\beta$ -éthylénique jaune et présentant un maximum d'absorption intense dans l'ultra-violet ⁽²⁰⁾ ⁽²²⁾. Dans les deux cas, le groupe chromophore est susceptible d'être détruit par les agents réducteurs qui en saturent la double liaison, activée par le voisinage des carbonyles ⁽³¹⁾ ⁽²²⁾. De même, l'acide eupholique absorbe une molécule d'hydrogène en présence de platine dans l'acide acétique à froid et se transforme en un acide dihydroeupholique incolore $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$, F. $223^\circ\text{--}224^\circ$, ne présentant plus de maximum d'absorption intense dans l'ultra-violet (fig. 2, courbe c). Ester méthylique, préparé au moyen du diazométhane : F. $180^\circ\text{--}182^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -16.7$.

Nous pouvons donc à présent représenter l'acide eupholique avec une quasi-certitude par la formule partiellement développée XIV, l'acide dihydroeupholique étant XV :

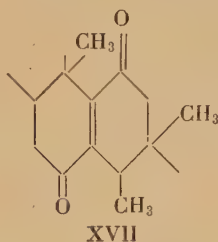
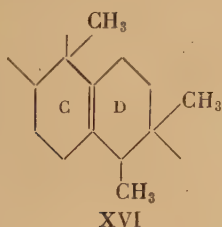


⁽³¹⁾ DOREE, MCGHIE et KURZER, *J. Chem. Soc.*, 1948, 988.

Quelles conséquences pouvons-nous tirer de la formation de cette γ -dicétone éthylénique, au point de vue de la place de la double



liaison inerte dans la molécule d'euphol? Si nous admettons qu'elle ne se déplace pas au cours de l'oxydation, la position 12-13 que nous lui avons assignée dans notre hypothèse de travail (V), par analogie avec la place qu'elle occupe dans la β -amyrine (I), est incompatible avec la présence de deux méthylènes en α . Il n'y a d'ailleurs pas d'autre position possible où cette condition soit satisfaite. Il nous faut donc modifier le squelette proposé et supprimer, par exemple, le méthyle attaché au carbone 14. Puisque la chaîne latérale semble comporter six maillons au lieu de cinq, comme nous l'avons montré au chapitre précédent, il n'est pas besoin de replacer ailleurs ce méthyle pour conserver les 30 carbones de l'euphol. La double liaison peut alors venir en 13-14 (XVI) et la γ -dicétone serait XVII. Dans

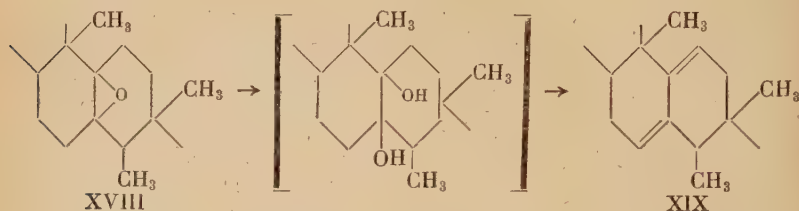


cette nouvelle position, la double liaison n'est plus secondaire-tertiaire, mais bitertiaire. Ce caractère est confirmé par Roth et Jeger (²⁵) par interprétation du spectre infra-rouge de l'euphène; nous l'avons vérifié par voie chimique de la façon suivante.

Nous avons vu au chapitre précédent (partie expérimentale), que l'action de l'acide perbenzoïque sur l'acétate d'euphyle se traduit par la fixation d'un seul atome d'oxygène sur sa double liaison réactive à -5° et de deux atomes à $+15^\circ$ (fig. 1, courbe a). L'acétate de dihydroeuphyle, qui ne possède plus que la double liaison inerte, n'en fixe évidemment qu'un à $+15^\circ$ (courbe b) en donnant l'acétate d'oxydihydroeuphyle, cristallisé en jolies aiguilles $C_{22}H_{34}O_3$, F. 178° .

178°5, $[\alpha]_D^{20} = +63.5$ (XVIII dans le cadre de notre nouvelle hypothèse). Par saponification de sa fonction acétate, on a l'oxydihydroeuphol $C_{30}H_{52}O_2$, F. 137°-137°5.

Cet époxyde est facilement ouvert par l'acide acétique contenant 1 o/o d'acide chlorhydrique à la température du bain-marie bouillant, en un corps se présentant sous forme d'aiguilles incolores, F. 111°5-112°, $[\alpha]_D^{20} = -8.0$ et répondant à la formule brute $C_{32}H_{52}O_2$. Son spectre ultra-violet présente un maximum à 240 m μ , $\log \epsilon = 4.21$, caractéristique d'une conjugaison (fig. 3, courbe α). Nous sommes en présence d'un diène conjugué, formé par déshydratation spontanée de l' α -glycol normalement attendu, et nous l'appellerons acétate de dihydroeuphadiényle (XIX).



Ses deux doubles liaisons ne sont pas hydrogénables en présence de platine d'Adams ou de Vavon. La position du maximum d'absorption indique, d'après la règle établie par Woodward ⁽³²⁾ et vérifiée de nombreuses fois dans les triterpènes, qu'elles se trouvent dans deux cycles différents. Par saponification de sa fonction acétate, l'on obtient le dihydroeuphadiénol $C_{30}H_{50}O$, F. 118°-119°, $[\alpha]_D^{20} = -12.3$, dont l'oxydation chromique à froid fournit la dihydroeuphadiénone $C_{30}H_{48}O$, F. 116°-117° (Bien que cette cétone soit isomère de l'euphadiénone (Vb, p. 11), nous la faisons précéder du préfixe « dihydro » pour bien marquer que dans toute cette série la double liaison réactive de l'euphol est hydrogénée).

La formation directe de ce diène par ouverture de l'époxyde confirme la nature bitertiaire de la double liaison inerte de l'euphol. On sait en effet que les fonctions alcool tertiaires sont très facilement déshydratables; de plus, dans la série triterpénique, l'action des peracides sur les doubles liaisons secondaire-tertiaire conduit soit à une cétone ⁽³³⁾, soit à un oxyde isomérisé en cétone par les acides minéraux ⁽³⁴⁾, mais non pas à un diène.

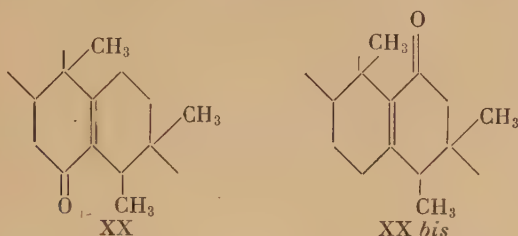
Signalons ici deux transformations mettant en jeu les quatre carbones 12, 13, 14 et 15 et confirmant leur enchaînement. Nous avons

⁽³²⁾ WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 72.

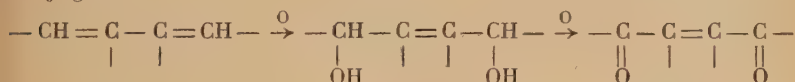
⁽³³⁾ RUZICKA et JEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 1178.

⁽³⁴⁾ RUZICKA, JEGGER, REDEL et VOLLI, *Ibid.*, 1945, 28, 199.

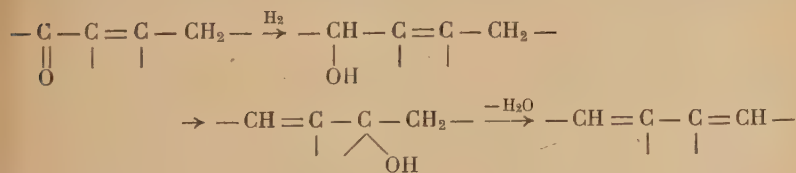
mentionné (note p. 27) l'obtention par McDonald et coll. ⁽²⁴⁾ des acétates de dicéto- et de cétodihydroeuphyle par oxydation chromique à 40° de l'acétate de dihydroeuphyle (formule partielle XVI), comportant respectivement les groupes γ -dicétone $\alpha\beta$ -éthylénique (XVII) et cétone $\alpha\beta$ -éthylénique (XX ou XX *bis*). Le premier est bien l'acétate correspondant à notre benzoate F. 179°-180°5 (p. 27), car nous pouvons passer de celui-là à celui-ci par saponification suivie de benzoylation.



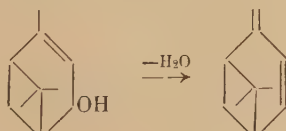
Si l'on traite dans les mêmes conditions l'acétate de dihydroeuphadiényle (XIX), l'on obtient, comme produit unique d'oxydation, l'acétate de dicétodihydroeuphyle jaune $C_{32}H_{50}O_4$ (XVII) avec un rendement de 50 o/o, par un mécanisme d'oxydation en 1-4 du système conjugué :



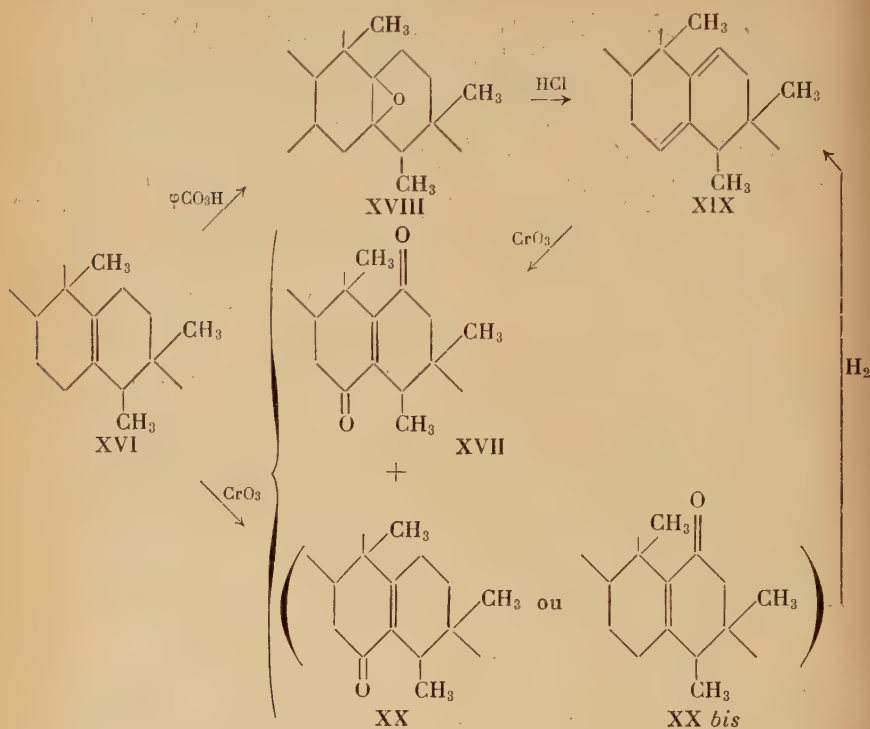
D'autre part, si l'on hydrogène l'acétate de cétodihydroeuphyle (XX ou XX *bis*) en présence de platine dans l'acide acétique à froid, l'on retombe sur l'acétate de dihydroeuphadiényle (XIX) par un mécanisme réactionnel comprenant vraisemblablement une réduction du carbonyle, suivie de transposition allylique et de déshydratation :



à rapprocher de la déshydratation du verbénol en verbénène :



L'ensemble de ces transformations est résumé dans le schéma suivant :



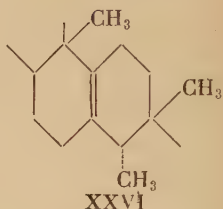
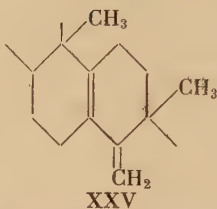
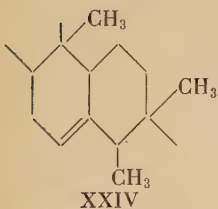
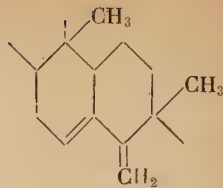
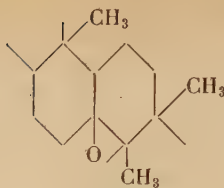
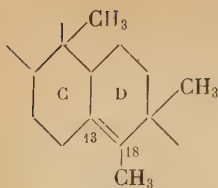
Ici encore, l'euphol continue à présenter des analogies avec le lanostérol. L'action de l'acide perbenzoïque sur l'acétate de dihydro-lanostéryle conduit également à un époxyde susceptible d'être ouvert par les acides minéraux en diène conjugué sur cycles différents ⁽³⁵⁾ et par oxydation chromique de ce diène on peut arriver à la γ -dicétone éthylénique correspondante ⁽²⁰⁾.

Nous allons maintenant, par une dernière série de réactions, mettre en évidence deux nouveaux atomes de carbone situés au voisinage de la double liaison inerte. L'acétate de dihydroeuphyle, chauffé au bain-marie dans l'acide acétique contenant 1 o/o d'acide chlorhydrique, subit une isomérisation par déplacement de sa double liaison

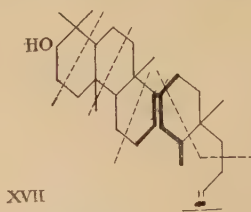
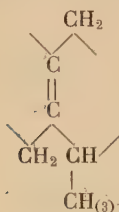
⁽³⁵⁾ BIRCHENOUGH et MCGHIE, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2038.

(une épimérisation de sa fonction alcool estérifiée est très peu probable). L'on obtient, avec un rendement de 75 o/o en produit pur, l'acétate d'isodihydroeuphyle en paillettes nacrées, de même formule brute $C_{32}H_{54}O_2$ que le corps de départ, mais fondant à 111° - $111^{\circ}5$, $[\alpha]_D = -9^{\circ}4$, au lieu de F. 124° - 125° , $[\alpha]_D = +37^{\circ}5$ pour l'acétate de dihydroeuphyle. Contrairement à celui-ci qui ne réagit que lentement avec l'acide perbenzoïque à $+15^{\circ}$ (fig. 1, courbe *b*), le nouvel isomère, sous l'action de ce réactif, absorbe presque instantanément un atome d'oxygène à -5° en donnant un oxyde en aiguilles incolores $C_{32}H_{54}O_3$, F. $136^{\circ}5$ - $138^{\circ}5$, $[\alpha]_D = +7^{\circ}3$, que nous appellerons acétate d'isooxydihydroeuphyle. Ce nouvel oxyde d'éthylène, tout comme son isomère XVIII, est ouvert par les acides minéraux en un diène $C_{32}H_{52}O_2$, F. $93^{\circ}5$ - 94° , $[\alpha]_D = +13^{\circ}5$, donc différent de XIX. Cet acétate d'isodihydroeuphadiényle présente également un maximum d'absorption ultra-violette intense à $245\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,12$, caractéristique d'une conjugaison sur cycles différents (fig. 3, courbe *b*). Par saponification, l'on obtient l'isodihydroeuphadiénol, F. 113° - 114° , $[\alpha]_D = +13^{\circ}3$. Contrairement au premier diène XIX, dont les doubles liaisons ne sont pas hydrogénables catalytiquement, l'hydrogénation de l'acétate d'isodihydroeuphadiényle en présence de platine dans l'acide acétique à froid sature une des deux doubles liaisons; l'on obtient des paillettes nacrées ayant absolument le même aspect que l'acétate d'isodihydroeuphyle, point de départ de cette série, mais fondant à $105^{\circ}5$ - $106^{\circ}5$ au lieu de 111° - $111^{\circ}5$; $[\alpha]_D = +14^{\circ}$ au lieu de $-9^{\circ}4$; le mélange des deux fond à 103° - 104° . On a affaire à un troisième isomère de l'acétate de dihydroeuphyle, que nous appellerons acétate de γ -dihydroeuphyle.

Essayons d'interpréter ces résultats en fonction de notre hypothèse concernant la double liaison inerte (XVI). Puisque le nouvel époxyde est ouvert par les acides minéraux en donnant également un diène conjugué, il faut supposer que dans l'isodihydroeuphol la double liaison est venue dans une position également bitertiaire. En partant de XVI, la seule qui remplisse cette condition est la position 13-18 (XXI). L'isooxyde est alors XXII et l'isodiène peut être XXIII dont la double liaison méthylénique doit en effet être hydrogénable pour donner le γ -dihydro XXIV. Il n'est cependant pas impossible que les acétates de dihydro- et de γ -dihydroeuphyle ne diffèrent que par la configuration stérique autour du carbone 18, auquel cas l'isodiène serait XXV et le γ -dihydro XXVI :



Par les réactions exposées dans ce chapitre, nous avons ainsi mis en évidence la présence dans l'euphol du groupement suivant, comprenant la double liaison inerte, incompatible avec la position de cette double liaison en 12-13, mais compatible avec une position en 13-14 :



Naturellement, cette localisation n'a rien de certain et elle reste à être démontrée par des réactions de coupure de cycles qu'il ne nous a pas été possible d'effectuer.

Remarquons encore que notre squelette modifié XXVII continue à être en accord avec l'hypothèse isoprénique de Ruzicka et ceci légitime la place attribuée aux groupements méthyle quand des raisons chimiques n'y ont pas conduit.

Partie expérimentale.

OXYDATION SULFO-CHROMIQUE DES EAUX-MÈRES. DE CRISTALLISATION DE L'EUPHADIÉNONE

Les eaux-mères de plusieurs cristallisations d'euphadiénone, préparée par oxydation chromique à froid de l'euphol (voir chap. II), sont réunies et évaporées à sec. Le résidu (8 g.) est dissous dans

60 cm³ d'acide acétique cristallisable distillé sur anhydride chromique et porté à la température du bain-marie bouillant. On ajoute goutte à goutte en 15 minutes une solution de 8 g. d'anhydride chromique dans 8 cm³ d'eau, diluée avec 40 cm³ d'acide acétique et contenant 4 g. d'acide sulfurique. Le verdissement est immédiat. On garde encore 30 minutes au bain-marie, puis reprend par l'éther, lave à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer les sels de chrome et sépare les parties acides par de la soude à 5 o/o. La solution alcaline, rouge, est acidifiée et extraite à l'éther. Après évaporation du solvant, il reste une résine jaune qui cristallise par addition de quelques gouttes d'alcool. Après essorage sur porcelaine poreuse et recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, on obtient finalement 400 mg. de lamelles jaune clair, F. 190°-191°, non déprimé par mélange avec l'acide nor-eupholique (chap. III).

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ACÉTATE DE DIHYDROEUPHYLE

A 1 g. d'acétate de dihydroeuphyle, dissous dans 50 cm³ d'acide acétique purifié comme ci-dessus, porté à 70° (température du bain), on ajoute goutte à goutte en 1 h. 30, 0,42 g. d'anhydride chromique, correspondant à trois atomes d'oxygène par molécule. On garde encore 2 heures à la même température, réduit l'excès d'anhydride chromique par 5 cm³ de méthanol, reprend par l'eau et l'éther et sépare parties acide et neutre de la façon habituelle. La fraction neutre, largement prépondérante, résineuse, ne cristallise pas, même après un assez long séjour en présence d'un peu d'alcool (1).

On en saponifie alors 250 mg. par chauffage au bain-marie pendant 1 h. 30 avec 2 cm³ de potasse méthylique à 5 o/o. Le produit, extrait à l'éther, est ensuite dissous dans un peu de benzène anhydre et benzoylé par chauffage pendant 2 heures au bain-marie avec 250 mg. de pyridine anhydre (distillée et conservée sur baryte caustique) et 400 mg. de chlorure de benzoyle. Après décomposition de l'excès de ce réactif à l'eau bouillante, extraction à l'éther et lavages à l'acide chlorhydrique et à la soude dilués, le benzoate cristallise au bout d'une semaine de séjour en présence de quelques gouttes d'alcool. Les paillettes jaune citron sont recristallisées plusieurs fois dans le même solvant et l'on en obtient finalement 50 mg. se ramollissant à 171° et fondant à F. 179°-180°5.

Anal. : Calc. pour C₃₇H₅₄O₄ o/o : C, 78,96 ; H, 9,67 ; pour C₃₇H₅₂O₄ : C, 79,24 ; H, 9,35. — *Tr.* : C, 78,83 ; H, 9,35.

(1) Au cours d'une opération ultérieure effectuée à 40° au lieu de 70°, nous avons réussi à isoler dans cette fraction les acétates de céto- et de dicétodihydroeuphyle décrits par McDonald et coll. (24).

Spectre ultra-violet, dans l'alcool : fig. 2, courbe *b*).
On a le benzoate de dicétodihydroeuphyle.

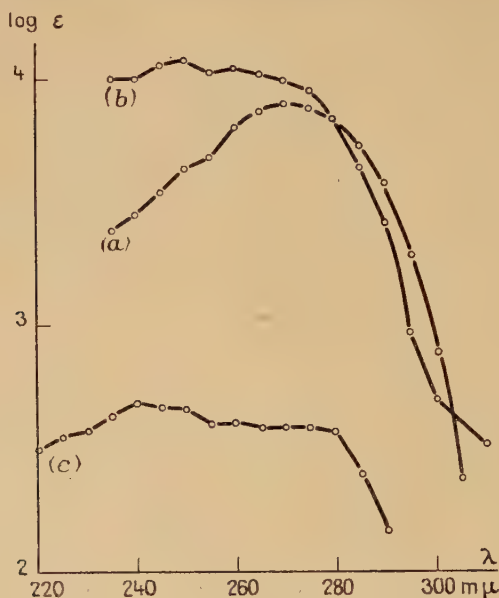


Fig. 2. — Courbes d'absorption ultra-violet de :

- a) l'acide euphalique,
- b) benzoate de dicétodihydroeuphyle,
- c) acide dihydroeupholique.

HYDROGÉNATION DE L'ACIDE EUPHOLIQUE

840 mg. d'acide eupholique (F. 230°-231°) dissous dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable, sont agités en présence de platine réduit provenant de 250 mg. d'oxyde de platine, sous atmosphère d'hydrogène à la température et la pression ordinaires. Au bout de 30 minutes, il a absorbé 40 cm³ d'hydrogène, correspondant à 0,90 mol. et l'absorption est pratiquement arrêtée. A ce moment, la solution, initialement jaune, est décolorée. On continue l'agitation pendant 6 heures, filtre le platine et verse dans une grande quantité d'eau. On essore 710 mg. de microcristaux incolores, recristallisés dans l'alcool aqueux et dans l'acétone, F. 223°-224°. Mélange avec l'acide eupholique de départ : F. 207°-210°.

Anal. : Calc. pour C₂₇H₄₀O₅ 0/0 : C, 72,94 ; H, 9,07. — Tr. : C, 73,21, 73,12 ; H, 9,61, 9,40.

Spectre ultra-violet, dans l'alcool : fig. 2, courbe c).

On a l'acide dihydroeupholique (XV).

Ester méthylique. — Préparé à partir de l'acide brut au moyen de diazométhane, 48 heures de contact dans l'éther anhydre à froid ; chromatographié sur alumine III. Le benzène élue des microcristaux incolores, recristallisés dans le mélange ligroïne-benzène (1 : 1). F. 180°-182°, $[\alpha]_D^{20} = -16.7$ ($c = 2,4$ o/o).

OUVERTURE DE L'ACÉTATE D'OXYDIHYDROEUPHYLE (XVIII)

On chauffe 2 g. de XVIII (chap. III, partie expérimentale), dissous dans 50 cm³ d'acide acétique contenant 1 o/o d'acide chlorhydrique, pendant 3 heures au bain-marie. Après refroidissement, on reprend par l'eau et l'éther, lave la couche étherée à la soude et à l'eau, sèche sur sulfate de soude, évapore le solvant et chromatographie le résidu résineux rouge brun, dissous dans 100 cm³ d'éther de pétrole, sur 70 g. d'alumine activée de force II. L'élution par 800 cm³ d'éther de pétrole donne 1,53 g. d'une résine incolore qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, recristallisées dans le même solvant jusqu'au point de fusion constant F. 111°5-112°, $[\alpha]_D^{20} = -8.0$ ($c = 3$ o/o).

Anal. : Calc. pour C₃₂H₅₂O₂ o/o : C, 81,99 ; H, 11,18. — Tr. : C, 81,78, 81,96 ; H, 10,92, 10,90.

Spectre ultra-violet, dans l'alcool : fig. 3, courbe a).

On a l'acétate de dihydroeuphadiényle (XIX).

Essai d'hydrogénation. —

Après 8 heures d'agitation d'une solution de XIX dans l'acide acétique en présence de platine réduit sous atmosphère d'hydrogène, on récupère en totalité l'acé-

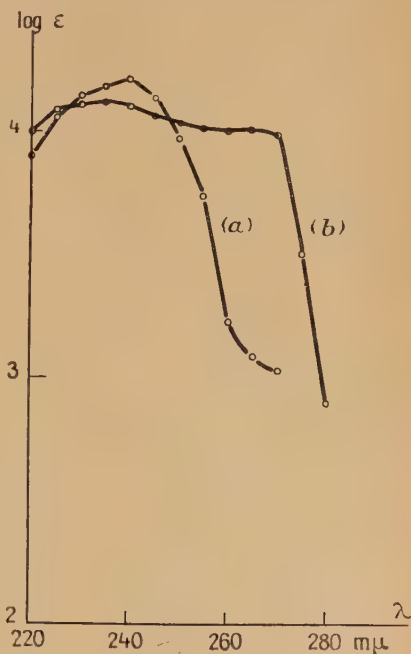


Fig. 3. — Courbes d'absorption ultra-violet de :

- a) acétate de dihydroeuphadiényle,
b) acétate d'isodihydroeuphadiényle.

tate de dihydroeuphadiényle de départ, avec un point de fusion inchangé.

Dihydroeuphadiénol. — Par saponification du précédent au moyen de potasse méthylique 0,5 N pendant 2 heures au bain-marie. Cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, F. 118°-119°, $[\alpha]_D^{20} = -123^{\circ}$ ($c = 2$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{50}O$ o/o : C, 84,44; H, 11,81. — Tr. : C, 84,24, 84,18. H, 11,85, 11,79.

Dihydroeuphadiénone. — Par oxydation chromique du précédent dans l'acide acétique, avec la quantité théorique d'anhydride chromique pour un atome d'oxygène, durant 20 heures à froid. Après traitement habituel, micro-cristaux incolores, recristallisés dans l'alcool, F. 116°-117°.

Mélange avec le corps de départ : F. 96°-98°.

Anal. : Calc. pour $C_{30}H_{48}O$ o/o : C, 84,84; H, 11,39. — Tr. : C, 84,74, 84,62; H, 11,49, 11,50.

Son spectre ultra-violet ne présente pas de déplacement du maximum d'absorption à 240 m μ .

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ACÉTATE DE DIHYDROEUPHADIÉNYLE

500 mg. de XIX, dissous dans 20 cm³ d'acide acétique purifié pour oxydation chromique et portés à 40°, sont additionnés en 30 minutes de 0,28 g. d'anhydride chromique (correspondant à 4 atomes d'oxygène) dissous dans 10 cm³ d'acide acétique à 95 o/o. On maintient 7 heures à la même température, puis détruit l'excès d'oxydant par du méthanol et extrait les parties neutres de la façon habituelle. Elles sont chromatographiées sur 15 g. d'alumine IV; l'éther de pétrole (100 cm³) élue 245 mg. de belles aiguilles prismatiques jaunes, cristallisées dans l'alcool, F. 112°-112°5 (¹), non déprimé par mélange avec l'acétate de dicétodihydroeuphyle (XVII) préparé à partir de l'acétate de dihydroeuphyle d'après McDonal et coll. (²⁴) (voir note p. 351).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{50}O_4$ o/o : C, 77,06; H, 10,11. — Tr. : C, 77,35, 77,45; H, 10,20, 10,04.

(¹) Le point de fusion de 96°-97° indiqué par McDonald et coll. pour ce même corps peut s'expliquer par la présence en faible quantité d'acétate de cétodihydroeuphyle qui constitue une impureté impossible à éliminer par cristallisation dans l'alcool, ainsi que nous l'avons constaté par expérience, et qui ne peut pas se former dans le cas présent.

Par *saponification* de cet acétate au moyen de potasse méthylique 0,5 N durant 1 h. 30 au bain-marie, extraction à l'éther et *benzoylation* du produit saponifié brut par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine, on obtient après extraction à l'éther une résine jaune qui cristallise dans l'alcool lorsqu'on l'amorce avec un cristal de benzoate de dicétodihydroeuphyle (voir p. 360), en paillettes jaunes, F. 178°5-179°5, non déprimé par mélange avec ce benzoate.

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTATE DE CÉTODIHYDROEUPHYLE

Ce dérivé ($C_{32}H_{52}O_3$, F. 164°-165°) (XX ou XX *bis*) a été préparé d'après McDonald et coll. (note p. 27). 60 mg. sont agités dans de l'acide acétique avec du platine réduit sous atmosphère d'hydrogène pendant 6 heures à froid. Après filtration du platine, on précipite par l'eau et recristallise plusieurs fois dans le méthanol, F. 109°5-110°5, non déprimé par mélange avec l'acétate de dihydroeuphadiényle (XIX).

ISOMÉRISATION DE L'ACÉTATE DE DIHYDROEUPHYLE

1 g. d'acétate de dihydroeuphyle est chauffé dans 20 cm³ d'acide acétique contenant 1 o/o d'acide chlorhydrique, durant 3 heures au bain-marie. Par refroidissement, il cristallise 850 mg. de belles paillettes nacrées exemptes d'halogène et donnant une coloration jaune avec le tétranitrométhane. Après une recristallisation dans l'alcool, le point de fusion se fixe à F. 111°-111°5, $[\alpha]_D^{23} = -9^{\circ}4$ ($c = 2,5$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{54}O_2$ o/o : C, 81,64 ; H, 11,56. — Tr. : C, 81,23 ; H, 11,55.

On a l'acétate d'isodihydroeuphyle (XXI).

L'alcool correspondant et le benzoate sont amorphes.

ACTION DE L'ACIDE PERBENZOÏQUE SUR L'ACÉTATE D'ISODIHYDROEUPHYLE

1 g. d'acétate d'isodihydroeuphyle, dissous dans le chloroforme, est traité à — 5° par une solution chloroformique 0,5 N d'acide perbenzoïque. Au bout de 5 minutes de contact, on prélève une partie aliquote où l'on dose par iodométrie le peracide restant (voir partie expérimentale du chap. III); l'on constate, par comparaison avec un essai témoin, une absorption de 1,0 atome d'oxygène par molécule. Un autre dosage, effectué au bout de 24 heures à — 5°, donne le même résultat.

Le produit de la réaction, dans les eaux-mères des dosages et dans la solution restante, est extrait au chloroforme après destruction de l'excès de peracide au moyen d'hyposulfite de sodium, lavé à la soude diluée et à l'eau et cristallisé dans l'alcool. On obtient 750 mg. d'aiguilles incolores, F. 131°5-135°5 inchangé par recristallisations ultérieures, tandis que par chromatographie sur alumine I-II et élution par le mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1), le point de fusion monte à F. 136°5-138°5, $[\alpha]_D^{20} = +7^{\circ}3$ ($c = 2,75$ o/o).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{54}O_3$ o/o : C, 78,95 ; H, 11,18. — Tr. : C, 79,22 ; H, 11,24.

On a l'acétate d'isooxydihydroeuphyle (XXII).

Ouverture de l'époxyde XXII. — On dissout 1 g. de l'acétate précédent dans 20 cm³ d'acide acétique et ajoute à la solution, portée à 95°, 5 cm³ d'acide acétique contenant 4 o/o d'acide sulfurique. On maintient 1 minute au bain-marie le mélange qui prend une teinte rose violacé, puis pourpre au refroidissement. Après extraction comme plus haut pour XIX (p. 354), on chromatographie le produit brut, dissous dans 100 cm³ d'éther de pétrole, sur 30 g. d'alumine et on élue par fractions de 75 cm³ d'éther de pétrole.

La première fraction est résineuse. Les cinq suivantes fournissent, par cristallisation dans le méthanol, 520 mg. de lamelles enchevêtrées dont le point de fusion monte, par recristallisations dans le même solvant, à F. 93°5-94°, $[\alpha]_D^{20} = +13^{\circ}5$ ($c = 2,5$ o/o dans l'alcool).

Anal. : Calc. pour $C_{32}H_{52}O_2$ o/o : C, 81,99 ; H, 11,18. — Tr. : C, 81,94, 81,77 ; H, 11,22, 11,45.

Spectre ultra-violet, dans l'alcool : fig. 3, courbe b).

On a l'acétate d'isodihydroeuphadiényle (XXIII ou XXV).

Isodihydroeuphadiénol. — Par saponification du précédent au moyen de potasse méthylique 0,5 N, 2 heures au bain-marie. Cristallise dans l'alcool à 90° en aiguilles feutrées, F. 113°-114°, $[\alpha]_D^{16} = +13^{\circ}3$ ($c = 2,1$ o/o dans l'alcool). Le mélange avec l'euphol (F. 113°-114°) fond en dessous de 95°.

Hydrogénation de l'acétate d'isodihydroeuphadiényle. — 50 mg. de cet acétate sont hydrogénés par le platine dans l'acide acétique pendant 4 heures à froid. Après filtration du platine, précipitation par l'eau, extraction à l'éther et cristallisations répétées dans l'alcool, on obtient des paillettes nacrées dont le point de fusion inchangé est de F. 105°5-106°5, $[\alpha]_D^{20} = +14^{\circ}$ ($c = 1$ o/o).

Mélange avec l'acétate d'isodihydroeuphyle (111°-111°5) : F. 103°-104°.

Le tétranitrométhane donne avec ce produit une coloration jaune.

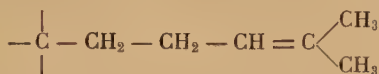
On a l'acétate de γ -dihydroeuphyle (XXIV ou XXVI).

CONCLUSION

Au cours du présent travail, nous avons préparé un certain nombre de dérivés de l' α -euphol extrait de la résine d'*Euphorbia resinifera*, lesquels nous ont permis d'apporter les précisions suivantes sur la structure de ce triterpène :

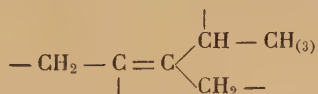
— La fonction alcool de l'euphol est secondaire, car elle est oxydée en cétone. La réduction de cette cétone donne un carbure différent de tous les carbures isomères connus.

— La chaîne latérale comprenant la double liaison hydrogénable comporte au moins six maillons. Elle serait de la forme :



Ceci résulte de l'étude des acides en C_{27} et C_{26} qu'on obtient par oxydations successives de l'euphol au moyen de permanganate de potassium et d'anhydride chromique.

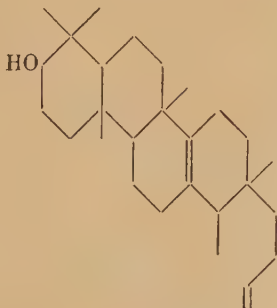
— La double liaison inerte fait partie du groupement :



mis en évidence par des réactions d'oxydation, d'isomérisation et d'ouverture d'époxydes.

— L'analogie soupçonnée entre l'euphol et le basséol s'est révélée non fondée ; par contre, il en existe une certaine entre l'euphol et le lanostérol, en dépit de l'origine animale de ce dernier. Elle avait déjà été prévue par d'autres auteurs et se trouve confirmée ici par une identité de comportement de ces deux triperpènes dans de nombreuses réactions.

Sous toutes réserves, nous proposons pour l'euphol la formule



développée ci-dessous, différente de notre hypothèse de travail (V), et qui s'accorde le mieux avec ses propriétés jusqu'à présent connues.

Nous escomptons poursuivre ces recherches, en particulier dans le chapitre de la chaîne latérale dont la présence dans la molécule d'euphol le rapproche des stérols. Peut-être l'étude de l'euphol et celle des autres triterpènes tétracycliques contribuera-t-elle à jeter un pont entre triterpènes et stérols, ces deux grands groupes de produits naturels qu'on rencontre fréquemment à côté l'un de l'autre et qui proviennent peut-être d'une origine commune.

*(Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Normale Supérieure à Paris, le 22 avril 1950).*

DÉRIVÉS DU CÆSIUM

Par GEORGES THOMAS

INTRODUCTION

Le cæsium a été découvert par Bunsen et Kirchhoff en observant le spectre de flamme des eaux de Bad Durkheim (Palatinat), cet élément présente en effet deux raies très caractéristiques dans le bleu visible à 4 560 et 4 597 Å. Les deux savants, pour indiquer ce fait, ont proposé « de donner au nouveau métal le nom de cæsium, de *cæsius* » qui chez les anciens servait à désigner le bleu de la partie supérieure « du firmament ». D'ailleurs, l'orthographe de ce mot est très controversée et lorsqu'on effectue la bibliographie de cet élément, on doit prendre soin de se reporter aux diverses graphies suivantes : cæsium, césium, cäsium et cæsium. Dès 1906, de Forcrand (1) avait tenté de mettre fin à ces « divergences plutôt fâcheuses » en justifiant par des arguments étymologiques la graphie : cæsium. M. le professeur Fouché a bien voulu nous confirmer cette orthographe; d'après lui, l'adjectif *cæsius* dériverait bien du mot *cælum* et signifierait exactement bleu verdâtre, quant au mot *cælum* il aurait été forgé à partir du radical indo-européen « cæs » qui évoque l'idée de briller; on conçoit, il est vrai, assez bien que les peuplades des pays méditerranéens dont le ciel est à juste titre remarquable par sa luminosité aient choisi précisément un tel radical. Ainsi se trouve justifiée la graphie que nous adoptons tout au long de cet exposé.

Le cæsium est un élément rare à la manière du néon et du krypton; c'est-à-dire que l'on en rencontre partout, mais à l'état de dilution extrême. MM. Gabriel et Didier Bertrand (2) ont décelé sa présence dans la plupart des terres arables et dans un grand nombre d'espèces végétales. Cependant, il en existe un minéral : le pollux, silicoaluminate de cæsium qui en contient jusqu'à 35 o/o, mais les gisements en sont peu nombreux.

Au point de vue pratique, les applications de cet élément sont encore très restreintes; les plus gros consommateurs de cæsium sont les fabricants de tubes radio et de cellules photoélectriques et il y a

quelques années les médecins se mirent à le prescrire aux nouveau-nés sous forme de piqûres d'éosinate. Pourtant Fischer et Tropsh (3) d'une part et Morgan (4) d'autre part signalent, dans leurs travaux sur la condensation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, la remarquable activité des catalyseurs à base d'oxydes de métaux alcalins, spécialement de rubidium et de cæsium; il n'est donc pas impossible que le cæsium entre dans la composition de nombreux catalyseurs pour synthèse organique.

Malheureusement, l'extrême dilution du cæsium dans la nature, la rareté des gisements de pollux et les difficultés rencontrées pour extraire le cæsium et le séparer des autres métaux alcalins font de cet élément un corps précieux que l'on a tendance à considérer comme une curiosité de laboratoire.

Ce travail a précisément pour objet de faciliter l'obtention du cæsium à partir du pollux et de mettre en valeur l'activité chimique de certains de ses dérivés, plus spécialement la cæsine et les alcoo-lates de cæsium.

D'où les deux parties suivantes :

- I. — Contribution à la préparation des dérivés du cæsium.
- II. — Contribution à l'étude des dérivés du cæsium.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A LA PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DU CÆSIUM

CHAPITRE PREMIER

LA MATIÈRE PREMIÈRE : LA « POLLUCITE » DE VARUTRÄSK

Nous disposions comme matière première de 800 g. de pollux, envoyés gracieusement à M. le professeur Hackspill par M. Sven Wallden, directeur de recherches en Suède au *Bolidens Gruvaktiebolag*. Ce minerai provient d'un gisement situé à Varuträsk, au sujet duquel nous avons obtenu les précisions suivantes (5). Depuis

1933 on suspectait la présence de pollux dans les carrières de pegmatites ⁽¹⁾ exploitées par la *Boliden Mining Company* à Varuträsk. En effet, aux U. S. A. le pollux a toujours été découvert dans des gisements de pegmatites riches en lithium (Hebron, Black Mountain, Dudley's Ledge, Newry dans l'Etat du Maine et Tin Mountain dans l'Etat du Dakota Sud). De plus des analyses effectuées sur certaines variétés de lépidolithes avaient permis de détecter la présence de quelques pour cent de rubidium et cæsium. Ce n'est qu'en 1938 (le 27 mai) qu'on signala la découverte des premiers fragments de pollux, d'ailleurs trouvés en quantités considérables.

La règle suivant laquelle le pollux se trouve presque exclusivement dans des carrières de pegmatites a d'ailleurs été confirmée une fois de plus lors de la découverte du plus récent gisement du précieux minéral. En 1940, Borovick et Chentrov publiaient (*Compt. rend. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1940, 28, 252) que les pegmatites des granits de Kalbino dans le Kazakhstan oriental contenaient des quantités appréciables de cæsium : 0,1 0/o au maximum. Six ans plus tard Ginsburg annonçait (*Compt. rend. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1946, 52, 335) la découverte de pollux dans ces mêmes carrières, à Ungursay et à Krasno-Kordon ; suivant les échantillons, il contient de 25 à 32 0/o de Cs_2O .

A Varuträsk, la pollucite se présente en masses cristallines irrégulières atteignant parfois plusieurs centaines de kilogrammes ! Elle a été jusqu'à maintenant extraite de l'aile gauche de la vaste carrière de pegmatites exploitée en 1938, on la trouve dispersée à travers le roc à peu près de la même manière que les grandes masses cristallines d'amblygonite (Al , Li , F , PO_4 , $1/4 \text{ H}_2\text{O}$). Dans la plupart des cas le pollux a l'aspect du quartz, mais un examen plus attentif montre que la plupart des spécimens sont traversés par un réseau de veines plus ou moins grossières de chalcédoine. Une telle association est si générale que c'est même un indice assez sûr pour reconnaître le pollux.

Au microscope la pollucite de Varuträsk, préalablement débarrassée des produits étrangers, est parfaitement isotrope. L'indice de réfraction déterminé par immersion est de 1,522.

Voici réunis dans un seul tableau les résultats comparés des analyses de divers spécimens de pollux d'origines les plus diverses, ainsi que les valeurs correspondant à la composition théorique du pollux : $\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4(\text{SiO}_3)_9$:

(1) Les *pegmatites* sont des roches de la famille des granits ; elles sont très acides, c'est-à-dire riches en SiO_2 ; elles comportent des cristaux de très grande taille, de l'ordre du centimètre. Elles se seraient formées sous l'action de produits fumerollés (composés fluorés ou borés).

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	40,72	46,28	46,48	43,51	43,64	47,88	45,25
TiO ₂		0,00					
Al ₂ O ₃	45,39	16,71	17,24	16,30	16,84	17,96	16,38
Fe ₂ O ₃		0,01				0,14	0,77
MnO		0,00					
CaO		0,00		0,22		1,04	00,72
MgO		0,00				0,38	
Li ₂ O		0,25	traces	0,05	0,08	0,12	
Na ₂ O		1,87	2,31	1,68	2,09	3,58	2,28
K ₂ O		0,51	0,78	0,48	0,37	1,06	0,19
Rb ₂ O		1,60					
Cs ₂ O	42,53	36,77	30,71	36,10	36,14	23,46	32,31
H ₂ O < 105°.		0,00		0,00		0,37	
H ₂ O > 105°.	1,36	1,80	2,34	1,50	1,58	3,45	2,66
Cl		0,00					
F		0,03					
P ₂ O ₅		0,25					
	100,00	100,08	99,86	99,84	100,74	99,44	100,56

1. Composition théorique du pollux.
2. Pollucite de Varuträsk, analyse de Th. Berggren (5).
3. Pollucite, S. Piero, île d'Elbe, Hammelsberg, 1880.
4. Pollucite, Hebron, Maine, H. L. Wells (6).
5. Pollucite, Rumford, Maine, H. W. Foote (7).
6. Pollucite, Tin Mountain, S. Dakota, Ch. Bentley (8).
7. Pollucite, île d'Elbe, Gossner, Reindle (9).

CHAPITRE II

L'EXTRACTION DU CÆSIUM DU POLLUX A L'ÉTAT DE CHLORURE

La documentation que nous avons pu réunir au sujet de la pollucite en tant que minéral de cæsium permet de réaliser combien il est difficile de solubiliser ce silicoaluminate. Ainsi, Chabrié (10) signale qu'en attaquant le pollux par les carbonates alcalins fondus, il est difficile d'obtenir de bons résultats dès qu'on opère sur des quantités de substance un peu considérables ; il constate par exemple qu'en chauffant 15 g. de pollux avec 20 g. de CO₃K₂ et 20 g. de CO₃Na₂ pendant plus d'une heure et demie au four à gaz près d'un cinquième du minéral n'est pas attaqué. Kastler (11) reconnaît que l'attaque de la pollucite par l'acide sulfurique n'est jamais complète.

Toujours d'après Chabrié, seule l'attaque fluorhydrique est réellement efficace et permet la solubilisation de 99 o/o du minéral. Malheu-

reusement, la nécessité de recourir à un appareillage en platine et l'obligation d'utiliser de gros excès d'acide fluorhydrique (50 p. de FH, pour 1 p. de pollux) nous contraignirent à renoncer à ce procédé. Si ce n'avait été la difficulté d'obtenir de grosses quantités de cæsine, il eût été très pratique d'attaquer quantitativement la pollucite par cette base fondue dans un creuset en argent : on obtient ainsi à 500° une solution limpide violet foncé ne laissant pas le moindre résidu insolubilisé.

L'attaque sulfurique aboutissant, par l'intermédiaire des aluns, au sulfate, à partir duquel il est toujours pénible de repasser au chlorure, ne devait pas retenir notre attention, et nous nous sommes finalement arrêté à l'attaque chlorhydrique.

Nous décrivons ici un procédé de préparation du chlorure de cæsium pur à partir du pollux, que nous nous sommes soucié de rendre au maximum économique et rapide. Il comporte les trois phases suivantes :

- 1° attaque chlorhydrique,
- 2° séparation du cæsium sous forme de chloroantimonite,
- 3° obtention du chlorure de cæsium.

1° *L'attaque chlorhydrique.* — A 50 g. du minerai, finement broyé (10 à 100 μ), on ajoute 100 cm³ d'acide chlorhydrique, soit deux fois la quantité chimiquement nécessaire à la solubilisation intégrale. Le mélange est soumis à une douce ébullition à reflux durant 15 à 20 heures. On filtre et lave ensuite sur plaque de porcelaine perforée afin de séparer la solution des chlorures (cæsium, aluminium, fer) de la silice précipitée ainsi que du minerai non attaqué. Il est à noter qu'il précipite en même temps que la silice un composé cristallisé rouge orangé qui à l'analyse s'est révélé être du ferri-chlorure de cæsium : 3CsCl , FeCl_3 , H_2O décrit par Walden (12) et Henrichsen (13); il se forme en effet lorsque du chlorure ferrique se trouve en présence d'un gros excès de chlorure de cæsium (le fer provient ici du pollux lui-même qui en contient toujours un peu naturellement, du broyeur utilisé pour pulvériser le minerai, et enfin de l'acide chlorhydrique). Le rendement de cette première opération oscille entre 95 et 98 o/o.

2° *Séparation du cæsium sous forme de chloroantimonite.* — En 1874, G. Godeffroy (14) signalait la précipitation d'un sel blanc cristallisé lorsqu'on « mélange une solution pas trop concentrée de sel de cæsium avec une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique ». Au contraire, les solutions des autres métaux alcalins ne donnent aucun précipité par un traitement semblable. Ce sel correspond à la formule 3ClCs , 2SbCl_3 . Wells (15) utilisa le premier, en 1891, le sel de Godeffroy pour séparer le cæsium d'une solution d'attaque chlorhydrique du pollux, débarrassée des chlorures de fer et d'aluminium par traitement à l'ammoniaque.

Pour éviter la difficile filtration des hydroxydes gélatineux de fer et d'aluminium, puis la longue sublimation du chlorure d'ammonium par chauffage à 450°, nous avons précipité le sel de Godeffroy par addition immédiate du chlorure d'antimoine à la solution des chlorures. Seulement nous avons amélioré considérablement le rendement de précipitation en effectuant cette dernière en milieu acétique qui dissout de moins grandes quantités de chloroantimonite que l'acide chlorhydrique.

Voici réunies dans un tableau, les solubilités des divers sels qui nous intéressent :

Chloroantimonite de cæsium : 12 g. dans 100 cm³ de HCl 1/2 froid ; 1,25 dans 100 cm³ de CH₃COOH crist. bouillant ; 0,15 g. dans 100 cm³ de CH₃COOH crist. froid.

Chlorure de cæsium : 20 g. dans 100 cm³ de CH₃COOH crist. bouillant, 20 g. dans 100 cm³ de CH₃COOH crist. froid,

Chlorure de fer : 40 g. dans 100 cm³ de CH₃COOH crist. froid.

Chlorure d'aluminium : 0,5 g. dans 100 cm³ de CH₃COOH de crist. bouillant.

Grâce à la faible solubilité du chlorure d'aluminium dans l'acide acétique il est possible d'éliminer ce sel d'une façon beaucoup plus élégante que par la précipitation à l'ammoniaque. Pratiquement, la solution chlorhydrique d'attaque du pollux est évaporée à sec sous vide, puis extraite par l'acide acétique bouillant saturé de chlorure d'aluminium. C'est cette solution qui est traitée à chaud par le trichlorure d'antimoine froid dissout lui aussi dans l'acide acétique. On filtre après quelques heures de repos.

Le chloroantimonite technique ainsi obtenu est dissous à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique dilué au cinquième, soit 1 g. de sel dans 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 8 cm³ d'eau. Suivant la vitesse de refroidissement, la solution chaude saturée laisse déposer des paillettes brillantes ou bien de longues aiguilles (plusieurs cm.) colorées en jaune clair par des traces de fer. Les eaux-mères contenant des quantités non négligeables de produit (16 o/o) sont récupérées : les eaux de première cristallisation étant simplement concentrées jusqu'à précipitation du produit solide, tandis que les eaux de seconde cristallisation servent à dissoudre la matière première (à raison de 0,9 g. pour 10 cm³ d'eau-mère). Les cristaux essorés sur creuset en verre fritté sont lavés avec quelques centimètres cubes d'alcool puis d'éther. Nous sommes ainsi parvenu après deux recristallisations à un chlorure de cæsium contenant moins de 0,05 o/o de rubidium, bien que nous soyons parti d'un mélange technique spécial qui en contenait de 3 à 4 o/o.

3° *Obtention du chlorure de cæsium.* — On peut opérer de plusieurs façons :

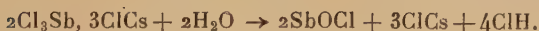
a) Le chloroantimonite est chauffé avec un excès d'ammoniaque (1 à 2 cm³ d'ammoniaque à 22° dilué dans 4 à 5 parties d'eau). On fait bouillir et on laisse reposer ; il y a ainsi formation d'oxyde d'antimoine qui se sépare facilement :



La solution filtrée renferme un mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure de cæsium. On chauffe pour chasser la majeure partie de l'ammoniaque en excès et on acidifie par l'acide chlorhydrique ; l'antimoine restant en solution est précipité par l'hydrogène sulfuré. S'il y a du fer, c'est-à-dire si la solution est jaune, on le précipite également par l'hydrogène sulfuré, à $\text{pH}=4$ (en général, l'hydroxyde de fer reste dans le précipité d'oxyde d'antimoine). On filtre et on évapore. Le mélange solide des chlorures d'ammonium et de cæsium est calciné dans un creuset de porcelaine au four électrique à 500°-550°. C'est

la méthode mise en œuvre aux U. S. A. (16).

b) On peut faire bouillir le chloroantimonite avec 20 parties d'eau, pour obtenir de l'oxychlorure d'antimoine que l'on filtre :



Le liquide filtré est concentré au maximum, il se dépose un peu de chloroantimonite que l'on sépare. On traite par l'ammoniaque (la liqueur partiellement débarrassée de son chlore en demande moins que précédemment) ; on continue ensuite comme pour la première méthode.

c) Cependant, ces procédés ont l'inconvénient de nécessiter la mise en œuvre d'énormes volumes de solutions (5 à 10 litres pour 1 mol./g. de chlorure de calcium), aussi M. le professeur Delépine nous a-t-il suggéré d'essayer de décomposer le chloroantimonite de cæsium par la chaleur. A la pression atmosphérique les résultats furent négatifs ; au contraire, sous vide il est possible de décomposer le sel double sec en ses deux constituants et de distiller le chlorure d'antimoine beaucoup plus volatil ($\text{Cl}_3\text{Sb} : E_{760} = 220^\circ$; $\text{ClCs} : F = 645^\circ$). La figure 1 reproduit l'appareil que nous avons imaginé pour réaliser cette opération. Le chloroantimonite est placé en couche mince dans une

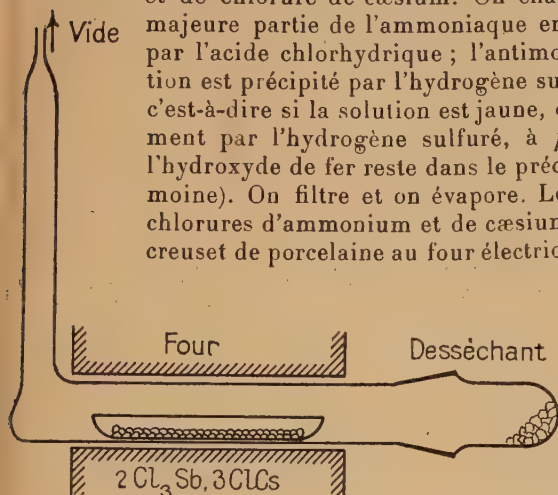


Fig. 1.

nacelle de porcelaine horizontale. On maintient l'ensemble sous vide une nuit en présence d'anhydride phosphorique. Par chauffage au four électrique, le chlorure d'antimoine distille et se condense sur les parois du tube vertical en de très jolis cristaux transparents et fortement réfringents. Afin d'obtenir une décomposition complète, il est nécessaire de maintenir le produit de 1 à 2 heures à 450°. Le chlorure de cæsium demeuré dans la nacelle et repris par l'eau ne donne pas le moindre précipité d'oxychlorure d'antimoine, pourtant l'hydrogène sulfuré provoque encore une très légère suspension de sulfure d'antimoine rouge. Cette méthode de décomposition du sel de Godeffroy par la chaleur s'est montrée très économique, car tout en fournissant directement le chlorure de cæsium, elle évite le maniement, le chauffage et la filtration de gros volumes de liquide et elle permet le recyclage immédiat du chlorure d'antimoine.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DIRECTE DU CÆSIUM A PARTIR DU POLLUX

A notre connaissance, les producteurs de pollucite se sont toujours efforcés d'extraire le cæsium de ce minerai sous forme de chlorure, ou de carbonate à partir desquels il est relativement aisé de passer aux autres composés du cæsium. Pour avoir le métal, on peut ou bien réduire le chlorure de cæsium par le calcium (procédé Hackspill) (17) ou bien réduire le bichromate de cæsium par le zirconium (procédé appliqué par les fabricants de tubes radio pour sensibiliser leurs lampes).

N'était-il pas possible d'éviter cette longue suite d'opérations, en déplaçant directement le cæsium du pollux par un agent suffisamment réducteur? Les premiers essais dans ce sens furent effectués avec le calcium, et après quelques tâtonnements nous sommes parvenu à déterminer les conditions optima d'expérience.

On opère dans un appareil analogue à celui mis en œuvre dans le procédé Hackspill pour la préparation des métaux alcalins à partir des chlorures. Un tube de fer, fermé à l'une de ses extrémités (diamètre : 2 cm., longueur : 15 cm.) est garni du mélange calcium-pollux, à raison de trois parties de métal pour une partie de minerai. On utilisait du calcium en râpures et du pollux broyé puis déshydraté par chauffage à 900°. Le tube métallique garni est placé dans un appareil en verre soudé et mis en communication avec la pompe à vide et chauffé électriquement à 900°. Le cæsium qui distille est recueilli dans un petit réservoir soudé sur le côté de l'appareil. Le pollux contenant près de 4 o/o de métaux alcalins étrangers et le calcium étant toujours légè-

rement entraîné lors de la préparation des métaux alcalins, on n'obtient pas un métal pur du premier coup et il est toujours nécessaire de redistiller le mélange.

Pour obtenir de bons rendements de distillation, il faut éviter que l'ouverture du tube ne soit trop éloignée de la partie centrale du four, autrement on risque des obturations par formation d'un bouchon en alliage calcium-cæsium qui stoppe irrémédiablement la distillation. Il ne faut pas non plus mettre le calcium en trop grand excès, car ce dernier retient de notables quantités de cæsium pour former un alliage jaune d'or assez stable à l'air et contenant seulement quelques pour cent de cæsium. Le rapport 1/3 des masses de pollux et de calcium en présence semble devoir conduire aux meilleurs résultats.

Lors d'une distillation de cæsium résultant précisément de la réduction de 10 g. de pollux déshydraté par 30 g. de calcium, les parties condensées ont été reprises par l'eau, et le cæsium de cette solution a été précipité à l'état de chlorantimonite. Après recristallisation, nous avons recueilli 5,502 g. de ce sel, ce qui correspond à 2,3 g. de cæsium, auquel il faut ajouter 0,2 g. de pertes par solubilisation dans le milieu de précipitation (acide acétique). Or les 10 g. de pollux suédois déshydraté mis en œuvre contiennent 2,95 g. de cæsium, d'où le rendement de l'opération : $2,5 : 2,95 = 85 \text{ o/o}$.

Si l'on examine après la distillation le contenu du tube de fer, on observe qu'il n'y a pratiquement plus de calcium métallique et que les parois sont recouvertes d'une masse très friable gris noir très riche en siliciures (la décomposition par l'acide chlorhydrique dégage un gaz spontanément inflammable). La formation de siliciures tels que SiCa_2 et Si_2Ca_3 ... explique pourquoi il faut une aussi forte quantité de calcium, d'après nos expériences 80 atomes/g. pour $9,5 \text{ SiO}_2$, $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $2 \text{ Cs}_2\text{O}$. En effet, pour obtenir le siliciure de formule SiCa_2 il faut 4 Ca . Nous avons vérifié par ailleurs qu'il ne se formait pas d'aluminate de cæsium : l'alumine donnerait simplement naissance à l'aluminate de calcium. Par conséquent le fait que nous ne soyons pas parvenu à distiller la totalité des métaux alcalins du pollux doit être imputé à une attaque incomplète du minerai et à la formation d'un alliage calcium-cæsium peu volatil.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE LA CÆSINE A PARTIR DU CHLORURE DE CÆSIUM

De même qu'au sodium correspond la soude, la cæsine est l'hydroxyde correspondant au cæsium ; c'est d'ailleurs la plus forte base chimique que l'on connaisse.

Le procédé classique d'obtention de la cæsine consiste à traiter le sulfate de cæsium par l'eau de baryte : l'ion sulfate précipite, il reste une solution de cæsine. Seulement il est difficile d'obtenir ainsi une cæsine non carbonatée, aussi avons-nous préféré opérer par électrolyse ? C'est Andrès (18) qui le premier a préparé la cæsine par électrolyse d'une solution de carbonate de cæsium. Personnellement, nous avons opéré sur le chlorure et utilisé un montage à peu près automatique.

Soit deux récipients cylindriques identiques (diam. : 4 cm, haut. : 20 cm.) en verre, munis à leur base de deux ajutages diamétralement opposés ils réalisent par leur forme un circuit rectangulaire fermé par un tube de caoutchouc désulfuré. Ce tube est écrasé régu-

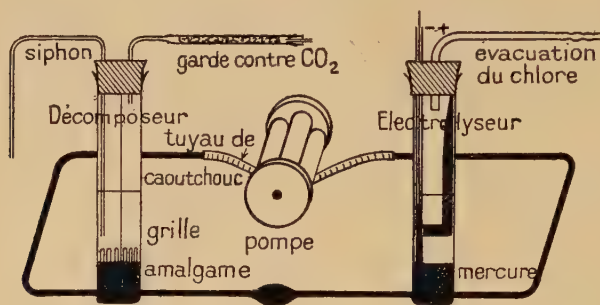


Fig. 2.

lièrement par quatre rouleaux de laiton, adaptés symétriquement sur deux couronnes métalliques entraînées par un axe, lui-même actionné par un moteur électrique fortement démultiplié (voir la figure 2). On conçoit que sous l'action de cette pompe, le mercure puisse circuler continuellement au travers des deux récipients précédents. Ce procédé fort simple permet d'établir une circulation rapide du mercure et de produire suffisamment de remous dans les récipients pour homogénéiser l'amalgame.

Le premier récipient fait office d'électrolyseur. L'anode taillée dans le graphite est de dimensions telles qu'elle laisse un intervalle minimum entre elle et les parois du récipient, des rainures creusées dans sa masse permettent au chlore de s'échapper plus facilement. La cathode de mercure reçoit le courant par l'intermédiaire d'un petit tube de verre plein de mercure, à l'extrémité duquel se trouve soudé un fil de platine. Les dimensions relativement faibles de ce vase permettent d'opérer sur 10 à 50 cm³ seulement de solution, on mobiliserait autrement des quantités considérables de chlorure de cæsium (signalons, en effet, qu'à 15° C : 100 g. d'eau dissolvent 180 g. de ce

sel, soit un capital de 25 à 50 000 francs). Pratiquement, on opérait sur 60 g. de chlorure.

Dans le deuxième récipient a lieu la décomposition de l'amalgame formé dans le premier. Constamment fermé par un bouchon de caoutchouc désulfuré, il est mis en relation avec l'extérieur par un siphon qui permet d'introduire ou d'extraire les solutions; une garde contre le gaz carbonique de l'atmosphère permet d'établir suivant les cas une pression ou une dépression à l'intérieur du vase. On sait que l'amalgame au contact de l'eau cède l'alcalin pour donner la base, cela avec dégagement d'hydrogène. Seulement cette décomposition est très lente, il y a lieu de l'accélérer simplement en court-circuitant la pile ainsi constituée : amalgame/eau/mercure. D'excellents résultats ont été obtenus avec un fil de résistance nickel-chrome replié de nombreuses fois sur lui-même et qui à moitié immergé dans le mercure constitue de petits arceaux court-circuiteurs à la base desquels se produit un dégagement intense d'hydrogène en fines bulles; on a ainsi une décomposition très rapide et quasi quantitative de l'amalgame. Le graphite assure une décomposition également très rapide de l'amalgame; on utilisait comme grille de décomposition un tube de graphite *Acheson*, sensiblement de la taille du tube de verre constituant le récipient électrolytique, dont on avait percé la partie immergée de nombreux petits trous. Malheureusement, le dégagement de l'hydrogène en fines bulles provoquait une érosion intense et finalement on aboutissait à des solutions de cæsine contenant en suspension d'importantes quantités de carbone. On a également utilisé au lieu de nickel-chrome du fer, la décomposition est alors beaucoup plus lente (de un à deux jours) et donne lieu à un phénomène curieux : l'amalgame n'étant pas décomposé assez rapidement le mercure s'enrichit en cæsium (dans les expériences pratiquées, il en contenait jusqu'à 3 o/o), on observe alors une ascension de l'amalgame de cæsium en globules volumineux (2 cm. de diamètre) sur les arceaux de fil de fer.

A titre d'indication, précisons que 75 cm³ de mercure étaient mis en circulation, que l'intensité du courant d'électrolyse était de 4-4,5 ampères, que la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur était de 5-6 volts, que la densité du courant d'électrolyse était un peu supérieure à celle pratiquée d'ordinaire dans l'industrie de la soude, 35 ampères/dm² au lieu de 25 ampères/dm². Enfin, chaque préparation portait sur 60 g. de chlorure en solution saturée.

On aboutit, par le procédé décrit ci-dessus, à des solutions relativement concentrées, atteignant aisément une concentration de 50 o/o en poids. Il s'agit donc de passer au produit solide. Une évaporation ordinaire, à la pression atmosphérique conduit au monohydrate CsOH, H₂O corps cristallisé fondant à 180°. Par simple chauffage, il est impossible de chasser l'eau complètement, le produit s'évapore-

rait plutôt ; en effet dès 400° la tension de vapeur de la cæsine n'est plus négligeable. On parvient à déshydrater le produit en le maintenant une heure environ à 400° sous un vide de l'ordre du millimètre de mercure ; sur la canalisation de vide on place un tube en U, plein de gel de silice, chargé de retenir l'eau. Comme à cette température la cæsine attaque très énergiquement le verre on opère dans l'argent.

Pratiquement, la solution de cæsine est transvasée dans un tube d'argent (diam. : 5 cm., haut. : 23 cm.) sous courant d'air décarbonaté. Ce tube est placé dans un four vertical de 12 cm. de haut. La solution est ainsi évaporée jusqu'à cessation de l'ébullition en atmosphère inerte, on adapte alors sur le tube une cloche de verre munie d'un ajutage, et on fait le vide dans l'appareil (une rondelle de caoutchouc assure l'étanchéité, tandis que deux ou trois spires de plomb traversées par un courant d'eau et enroulées autour de l'extrémité supérieure du tube d'argent empêchent le caoutchouc d'être soumis à une trop forte élévation de température). On maintient le chauffage et le vide jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeurs dans les canalisations et qu'on n'observe plus de soubresauts dans la masse de cæsine en fusion.

Nous avons obtenu par ce procédé une cæsine titrant 99,3 o/o de CsOH, le reste étant du carbonate (0,5 o/o) et du chlorure (0,15 o/o). Si on a pris soin de réduire avant son utilisation l'électrode de décomposition en nickel-chrome dans un courant d'hydrogène à 400°-500°, on aboutit à un corps blanc crème, tandis qu'autrement la cæsine est colorée en brun sale du fait de la solubilisation des oxydes, recouvrant la grille de décomposition, par la cæsine.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DES ALCOOLATES DE CÆSIUM

Nous avons préparé les alcoolates de cæsium par action directe du métal sur l'alcool. En effet, la méthode mise en œuvre pour la préparation de la cæsine ne peut s'appliquer ici, car l'amalgame de cæsium n'est pratiquement pas décomposé par des alcools rigoureusement anhydres. Une intensification des contacts entre les deux corps ou bien une élévation de la température jusqu'au voisinage de l'ébullition de l'alcool sont inefficaces.

On pouvait, il est vrai, à l'exemple de E. Chablay (19), préparer ces produits par l'intermédiaire des métaux-ammonium :



mais dans le cas du cæsium la formation d'amidure et de nitrure est à redouter, aussi avons-nous préféré recourir à un appareillage permettant de préparer les alcoolates de cæsium purs à l'abri de tous les agents nocifs de l'atmosphère (oxygène, humidité, acide carbonique).

Le métal alcalin, préparé par réduction du chlorure de cæsium (17),

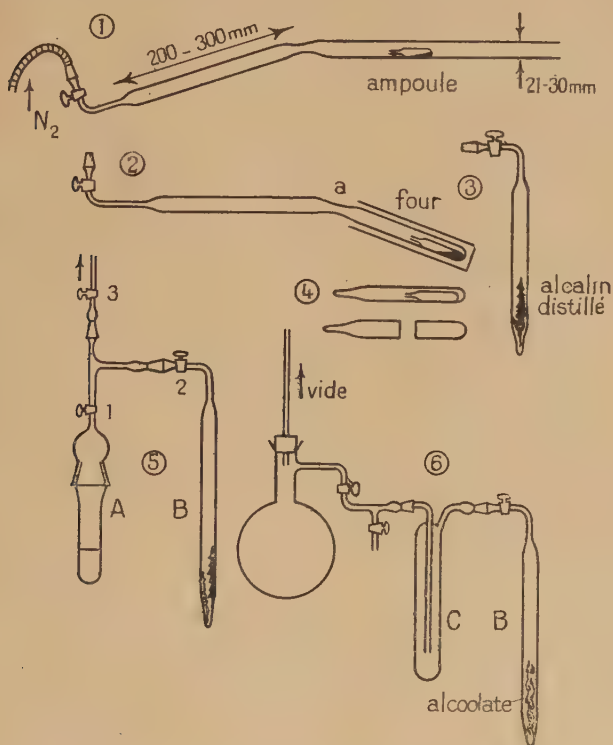


Fig. 3. — Préparation des alcoolates alcalins

est redistillé dans des ampoules scellées sous vide. L'ampoule d'alcalin tarée est ouverte dans un courant d'azote et introduite dans le tube-laboratoire reproduit sur la figure 3₁ et on scelle derrière l'ampoule. Grâce au rodage soudé sur le robinet, l'ensemble est mis en communication avec une trompe à diffusion de mercure et une pompe à palette (fig. 3₂). Lorsque le vide est établi dans l'enceinte et que tout est convenablement dégazé par un chauffage extérieur à la flamme, on distille le métal alcalin de l'ampoule en chauffant la partie inclinée du tube-laboratoire (cette inclinaison assure en effet

une distillation plus régulière du métal alcalin, qui autrement risque d'être entraîné mécaniquement par ascension de gouttelettes sur les parois chaudes). Après distillation, on sépare la partie inclinée en scellant l'étranglement (α) à la flamme. On dispose de la sorte d'un tube (fig. 3₃) contenant une quantité connue de métal et qu'il est possible de transporter sur une balance ou d'adapter à divers autres appareillages. Un exemple nous permettra d'expliquer comment nous procédons pour déterminer la quantité de métal alcalin distillé : soit d'abord la pesée de l'ampoule scellée pleine : 7,853 g. Après distillation, on porte sur la balance la partie du tube-laboratoire contenant l'ampoule vide que nous avons séparée au chalumeau, soit :

$$50 \text{ g.} = 3,701 \text{ g.} + \text{ampoule} + \text{fraction du tube.}$$

On ouvre ensuite la fraction du tube laboratoire (fig. 3₄) afin d'en extraire l'ampoule vide souillée le plus souvent de quelques impuretés résiduelles de l'alcalin ; elle est lavée, séchée puis pesée, soit :

$$50 \text{ g.} = 9,031 \text{ g.} + \text{fraction du tube-laboatoire.}$$

d'où par différence, le poids de l'ampoule vide : 5,330 g. Pourtant on n'a pas tenu compte du fait que dans la première pesée le tube était sous vide, tandis que dans la seconde il est ouvert, donc plein d'air ; il y a donc, dans le premier cas, intervention d'une poussée de l'air égale au volume intérieur du récipient, lequel est aisément mesurable en le remplissant d'eau avec une burette graduée, soit ici dans l'exemple choisi : 36,5 cm³ correspondant à une poussée de $\frac{36,5 \times 1,293}{1000} = 0,047 \text{ g.}$, de là le poids corrigé de l'ampoule vide : 5,377 g. qui soustrait de celui de l'ampoule pleine donne finalement : 2,476 g. Le calcul d'erreur indique que ce résultat est exact à moins de 10 mg. près, soit une erreur relative sur le poids d'alcalin : $\frac{10 \times 100}{2476} = 0,4 \text{ o/o.}$

Le tube-laboratoire ainsi garni est taré sur une balance conçue exprès pour le recevoir et permettant d'apprécier les variations de poids au milligramme près (il est indispensable d'essuyer avec soin, avant chaque pesée, la graisse du rodage permettant l'ajutage avec les divers appareils ; afin d'y parvenir plus aisément, nous avons soudé le rodage mâle sur le robinet).

Il nous reste maintenant à introduire le réactif dans le tube-laboratoire. Afin d'éviter tout contact avec l'atmosphère, on a recours à une distillation sous vide et condensation par l'air liquide. La figure 3₅ reproduit le montage employé. Le réservoir A contenant le réactif, immergé dans l'air liquide, est soumis à un vide poussé, les robinets 1 et 3 étant ouverts. On ferme ensuite le robinet 3, on enlève

le Dewar d'air liquide pour le placer autour de B et on ouvre le robinet 2. A mesure que l'alcool se réchauffe par échange thermique avec l'atmosphère, il distille en B où à la température de l'air liquide aucune réaction ne se produit. Lorsqu'une quantité suffisante d'alcool a ainsi distillé en B on ferme le robinet 2 et on peut conserver sans risques les deux corps, alcool et alcalin, en présence l'un de l'autre à condition d'entretenir le bain d'air liquide.

La réaction de formation de l'alcoolate :



étant génératrice d'hydrogène, il est nécessaire de mettre le tube-laboratoire en communication avec un réservoir, préalablement vidé, susceptible d'emmagasiner le gaz qui se dégagera lors de la formation de l'alcoolate. La figure 3₆ reproduit l'appareillage mis en œuvre pour cette opération. On enlève le bain d'air liquide et on accélère le réchauffage du tube B par un courant d'air comprimé, l'alcool s'écoule à la partie inférieure du tube et commence immédiatement à réagir avec le métal alcalin ; pour éviter que la réaction ne s'emballe il est prudent de refroidir de temps à autre le tube avec le bain d'air liquide, on risque autrement des surchauffes capables de vaporiser le cæsium en un nuage bleu avec projections du mélange dans les canalisations. Il est également conseillé de répartir le métal alcalin sur les parois du tube plutôt que de le laisser se rassembler en un seul endroit. Il est nécessaire d'opérer avec un excès de 100 à 200 o/o d'alcool dans le cas du cæsium et 300 à 400 o/o dans le cas du potassium, car la réaction brutale au début se ralentit considérablement à mesure que la solution obtenue se concentre en alcoolate ; à un moment donné, la solution se trouble subitement et les globules de métal alcalin disparaissent dans un épais feutrage de cristaux qui s'oppose à la réaction en profondeur ; on parvient cependant à réamorcer la réaction en chauffant avec un bain d'eau bouillante. Dans certaines expériences, la quantité d'alcool mise en œuvre ayant été nettement insuffisante, il a été possible d'achever néanmoins la transformation en chauffant à une température encore plus élevée (170° au maximum) ; mais il faut alors prendre soin d'assurer le reflux des vapeurs d'alcool qui s'échappent, en refroidissant la partie supérieure du tube.

Nous disposons ainsi d'une solution d'alcoolate dans l'alcool en excès ; elle est normalement parfaitement incolore et fortement visqueuse. Pour passer au composé solide, il suffit donc d'évaporer le solvant. Cette opération comme les précédentes est réalisée sous vide par condensation des vapeurs dans l'absorbeur C immergé dans l'air liquide. Les solutions étant très visqueuses, l'évaporation est assez turbulente et donne lieu à des projections suffisamment puissantes pour salir les canalisations. On y a remédié en amenant le tube à

l'horizontale par simple rotation autour du rodage. Ce procédé en évitant les violentes projections a l'avantage d'augmenter la surface d'évaporation et d'aboutir ainsi plus rapidement au produit solide. Nous surveillons l'évaporation en pesant de temps à autre le tube-laboratoire. D'ailleurs ces pesées nous ont permis de déterminer l'existence et la stabilité d'alcoolates contenant des molécules d'alcool de cristallisation. On observe à ce sujet que les composés ROCs, ROH sont plus stables que les composés ROK, ROH correspondants et que la stabilité des composés ROCs, ROH croît suivant que R correspond à 1, 2 ou 3 atomes de carbone ; ainsi alors que CH_3OCs , CH_3OH est instable sous vide dès la température ordinaire $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCs}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est stable sous vide jusqu'à 50° et le propylate ne libère sa molécule d'alcool de cristallisation que vers 100° .

DEUXIÈME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU CÆSIUM ⁽¹⁾

CHAPITRE PREMIER

LA CÆSINE : ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Berthelot a réalisé, en 1855 (20), la synthèse du formiate de potassium en chauffant à 100° quelques grammes de potasse, à l'état solide, dans un ballon en verre scellé rempli de gaz oxyde de carbone. La réaction était lente; cependant au bout d'une centaine d'heures l'oxyde de carbone était entièrement fixé et un vide presque complet régnait dans l'appareil, à la condition que la potasse fût en léger excès.

L'élévation de la pression augmente notablement la vitesse de la réaction, comme l'a montré M. Goldschmidt (21) en 1894. De sorte que l'on prépare aujourd'hui industriellement les formiates alcalins en chauffant, entre 120° et 130° , la potasse ou la soude au contact de gaz à l'air ($\text{CO} + \text{N}_2$) comprimé sous 12 ou 15 atmosphères.

Il est nécessaire pour éviter une prise en masse d'agiter constam-

(¹) Ce travail se limite en fait à l'étude de dérivés de substitution du cæsium à l'hydrogène d'un groupe hydroxylé :

Avec l'eau on a la cæsine	$\text{HOH} + \text{Cs} = \text{CsOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
Avec les alcools on a les alcoolates	$\text{ROH} + \text{Cs} = \text{ROCs} + \frac{1}{2} \text{H}_2$

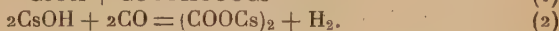
ment l'hydroxyde pulvérisé. Pour faciliter la réaction si on peut sans inconvénient augmenter la pression du gaz, par contre l'élévation de température provoque la formation d'oxalate. La réaction :



étant exothermique, il n'est nécessaire de chauffer que pour amorcer l'opération. Lorsqu'on opère en grand on est même obligé de refroidir.

Nous nous sommes donc proposé de voir s'il est possible d'aboutir également au formiate par action de l'oxyde de carbone sur la cæsine. Au-dessous du point de fusion, on se heurte aux mêmes difficultés que dans le cas de la soude et de la potasse : le formiate formé constituant à la surface des réactifs une croûte s'oppose à l'absorption ultérieure de l'oxyde de carbone, à moins d'une vigoureuse agitation. Aussi avons-nous étudié la réaction entre l'oxyde de carbone et la cæsine fondue et cela à la pression atmosphérique.

On étudiait les produits résultant de l'action d'une quantité déterminée d'oxyde de carbone, sur une quantité connue de cæsine à une température donnée. Il se forme trois corps différents, d'après les réactions suivantes :

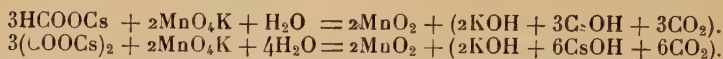


On opère dans un appareil en argent (le verre étant attaqué très fortement à ces températures) ; sa forme est des plus simples ; un tube en U de 25 cm. de haut, disposé verticalement, une branche ayant 2 cm. de diamètre, l'autre 0,5 cm. Le côté le plus large renferme des anneaux Raschig, en argent également, de 5 × 5 mm. destinés à augmenter la surface de contact entre le liquide et le gaz ; la branche étroite sert à l'introduction de ce dernier. Le tout est maintenu électriquement à température constante. La réaction dégageant une trentaine de grandes calories par molécule-gramme, la température s'élève très rapidement au début du passage de l'oxyde de carbone, et s'accroît de 10° et même 20°.

Lors de nos expériences, on faisait passer 5 litres de gaz sur 10 g. de cæsine en une heure environ, soit près de quatre fois la quantité de gaz théoriquement nécessaire. On a remarqué que la réaction est pratiquement immédiate ; en effet, la température revient à sa valeur initiale dès que la quantité d'oxyde de carbone stœchiométriquement nécessaire a traversé la cæsine.

Les produits de la réaction sont ensuite dissous dans de l'eau chaude, et on dose les radicaux formiate et oxalate dans la solution obtenue. L'oxalate est isolé par précipitation de son sel de calcium à partir d'une solution légèrement acétique et dosé suivant le procédé

classique. Sur une autre prise, on dose le pouvoir réducteur total (formiate plus oxalate) par le permanganate en milieu neutre, on a les réactions :



Ce dosage est assez délicat, car le bioxyde de manganèse brun formé gêne beaucoup l'observation du virage, il est nécessaire pour obtenir de bons résultats de prendre plusieurs précautions. D'abord, on ajoute à la solution à doser 1 g. environ d'acétate de sodium, qui en favorisant la floculation de MnO_2 permet d'observer plus aisément la coloration de la liqueur. D'autre part, pour accélérer la réduction il est nécessaire d'opérer à chaud ; il semble que les meilleures conditions soient réalisées en opérant à 60°-80°. Personnellement, nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant avec une solution de permanganate 0,05 M sur des prises diluées à 50 cm³, correspondant à une trentaine de centimètres cubes de la solution oxydante. Le dosage s'effectuait en deux temps : à une première prise on ajoutait le permanganate centimètre cube par centimètre cube pour localiser la région du virage, et à une seconde prise on ajoutait en une seule fois une quantité de liqueur oxydante légèrement inférieure au pouvoir réducteur de la prise, et on précisait alors la zone de virage par des additions successives de 0,2 cm³, sans négliger d'agiter énergiquement et de maintenir à une température supérieure à 50°. Un chauffage prolongé parvient toujours à décolorer la solution, on note donc le virage lorsque la coloration rose de la liqueur surnageante persiste après un chauffage de 2 à 3 minutes, entrecoupé de deux agitations énergiques.

Les résultats de ces deux dosages permettent de calculer les pourcentages de cæsium passé de l'état de base alcaline à l'état de formiate ou d'oxalate en fonction de la température d'expérimentation. Les chiffres obtenus sont réunis dans le tableau suivant. La température initiale de l'expérience est suivie de l'élévation maxima observée. Le carbonate n'a pu être dosé avec précision, mais il s'en forme d'autant plus que l'on s'éloigne davantage de la température optima de transformation en formiate, si l'on en juge par la quantité d'hydrogène se trouvant dans les gaz sortants (réaction 3).

Temps	Température	o/o formiate	o/o oxalate
1 heure	275° + 22°	78	0
1 »	280 + 20	91	0
1 »	294 + 15	91,5	0
1 »	315 + 10	84,5	0
1 »	335 + 10	81	0
1 »	348 + 20	55	1
1 »	367 + 16	46	1

Temps	Température	o/o formiate	o/o oxalate
1 heure	377 + 16	42	2
1 »	392 + 12	35	2
1 »	396 + 25	36,5	4
1 »	402 + 36	34	11,5
1 »	417 + 11	25	2
1 »	428 + 27	24	2

Il est donc possible de préparer du formiate en pourcentage important, en un temps relativement court sans avoir besoin d'opérer sous pression, par action de l'oxyde de carbone sur la cæsine. La température optima, à laquelle s'effectue la réaction :



semble être de 295° C. Par contre, il serait difficile d'obtenir par le même procédé des quantités importantes d'oxalate de cæsium, néanmoins la réaction :



apparaît dès 350° et semblerait relativement importante vers 410°.

Si l'on compare les points de fusion de la base et du formiate des quatre métaux alcalins rassemblés sur le tableau ci-dessous :

	Base	Formiate
Na	318,5	255
K.	360	167,5
Rb	301	170
Cs	272	265

on constate que le cæsium est seul à donner une base et un formiate fusibles au-dessous de 300° : température au-dessus de laquelle les formiates alcalins deviennent notablement instables. On pouvait alors se demander si la réaction de formation du formiate de cæsium à partir de la cæsine fondue n'était pas un équilibre divariant; en effet, on a dans les conditions opératoires deux constituants indépendants et deux phases différentes, l'une gazeuse et l'autre liquide, de là la possibilité théorique de tracer une courbe représentative des rendements de transformation de la cæsine en formiate en fonction de la température (voir fig. 4).

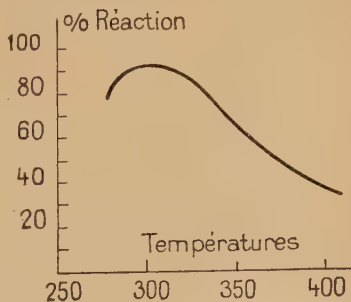


Fig. 4.

Transformation de la cæsine en formiate.

En fait, si nous essayons de mesurer les tensions de dissociation du formiate de cæsium en fonction de la température pour détecter cet équilibre éventuel, nous n'observons en aucun cas une stabilisation de la pression. La réaction équilibrée :



n'existe certainement pas, car le gaz résultant de la décomposition du formiate sous l'action de la chaleur est un mélange à volume égal d'hydrogène et d'oxyde de carbone ; la présence de carbonate dans le résidu solide nous permet d'affirmer que le formiate de cæsium commence à se décomposer sous vide à partir de son point de fusion : 265° suivant la réaction :



cette décomposition étant d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Ainsi contrairement à ce que l'on pouvait attendre, la réaction de formation du formiate de cæsium par action de l'oxyde de carbone sur la cæsine fondue n'est pas réversible. La courbe expérimentale, reproduite sur la figure 4, serait par suite la résultante des deux courbes théoriques suivantes :

— vitesse de la réaction : $\text{CO} + \text{CsOH} = \text{HCOOCs}$ en fonction de la température ;

— vitesse de la réaction : $2\text{HCOOCs} = \text{CO}_3\text{Cs}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ en fonction de la température,

ce qui permet d'interpréter l'existence d'un maximum de rendement à 295°.

CHAPITRE II

LES ALCOOLATES DE CÆSIUM

Ce chapitre est consacré à l'étude des dérivés résultant de la substitution de l'hydrogène des alcools par un atome de cæsium.

En fait cette étude se limite à l'action de la chaleur sur ces composés soit purs et secs, soit en solution dans l'alcool de formation. De plus, on s'est borné à l'examen des seuls alcools primaires et pour ces derniers nous ne sommes pas allé au delà des alcools en C₃, mais en revanche nous avons effectué des expériences témoins sur les alcoolates correspondants de potassium et de sodium.

§ I. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ALCOOLATES SOLIDES

On a vu plus haut que, sous l'effet de la chaleur, les solutions d'alcoolates libèrent l'alcool en excès pour donner finalement un alcoolate pur tel que ROME. Il est intéressant d'étudier le comportement de ces produits lorsque l'on continue à élever la température. En effet, ces composés de par leurs constituants peuvent aussi bien être considérés comme des corps minéraux qu'organiques. Si l'on admet que : « la chimie organique n'existe plus au delà de 300° », on pourra rendre compte du caractère plus ou moins organique de ces composés par la température à laquelle ils se décomposent.

Suivant le procédé décrit dans la première partie (cinquième chapitre), on fait réagir à l'abri des agents nocifs de l'atmosphère une quantité connue de métal alcalin sur de l'alcool, et après avoir chassé l'alcool en excès on dispose de tubes garnis d'une quantité connue d'alcoolate pur. Ces tubes-labo sont immergés dans un bain d'huile de paraffine, dont on augmente progressivement la température. En les mettant en communication avec une trompe à chute de mercure il est possible de recueillir les gaz dégagés. Il nous est de plus loisible de contrôler l'évolution de la pyrolyse en observant les variations de poids grâce à des pesées effectuées en cours d'expérience.

Nos essais ont porté sur les méthylates, les éthylates et les propylates de sodium, de potassium et de cæsium.

Pyrolyse des méthylates. — La pyrolyse des méthylates de métaux alcalins (sodium et potassium) a déjà été effectuée par Beatty (22) puis Durand (23). Ce dernier décrit ainsi l'action de la chaleur sur CH_3ONa : « ... la masse reste blanche jusque vers 300° où elle commence à noircir par charbonnement en même temps qu'il se dégage en abondance de l'hydrogène. Ce gaz est accompagné de fumées difficilement condensables formées d'un hydrocarbure à odeur spéciale, rappelant un peu la menthe poivrée, mais ce corps ne se forme qu'en très faibles proportions. Quand le dégagement gazeux a cessé, il reste dans le ballon une masse noire qui est pyrophorique à l'air même à température ordinaire. Après refroidissement à l'abri de l'air, une addition d'eau fournit des quantités importantes d'acétylène. Enfin en ajoutant de l'acide chlorhydrique on détermine un abondant dégagement de gaz carbonique. De la mesure des volumes des trois gaz et de la pesée du carbone restant dans le ballon il résulte que la décomposition des méthylates s'est faite à peu près quantitativement suivant l'équation :



le même auteur ajoute : « le méthylate de potassium se décompose par la chaleur comme le précédent, on note seulement un déficit en

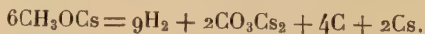
« acétylure métallique. Ce fait semble lié à un curieux phénomène « qu'on observe vers la fin du dégagement d'hydrogène : à ce moment « le ballon se remplit de vapeurs d'un beau vert qui sont constituées « par du potassium libre, car elles se condensent à la partie supérieure du ballon en formant un enduit métallique brillant immédiatement détruit par l'eau ».

Nous avons répété les mêmes expériences sur le méthylate de potassium suivant la technique indiquée ci-dessus et nous n'avons pratiquement rien à ajouter aux remarques de Durand, si ce n'est que nous n'avons réussi la pyrolyse de l'alcoolate qu'à partir de 350° et que les gaz dégagés contiennent des quantités non négligeables de méthane (5 o/o). Signalons de plus que la libération du potassium s'interprète très bien par la dissociation des carbures des métaux alcalins sous l'effet de la chaleur, phénomène qui devait être signalé quelques années après la parution de la note de Durand par Matignon (24) puis par Hackspill et Schwaz (25).

Une étude semblable du méthylate de cæsium a été poursuivie suivant la technique habituelle. A 330°, on observe les premiers dégagements gazeux et le noircissement de la substance, tandis que des vapeurs de cæsium se condensent en couche brillante sur les parties du tube-laboratoire non immergées dans le bain chauffant. Il n'est pas possible, une fois la pyrolyse commencée, de la continuer à une température inférieure (nous verrons qu'il n'en est pas de même dans le cas des éthyldates).

Dans une des expériences 1,517 g. de cæsium avait été mis en œuvre et on a recueilli finalement 370 cm³ de gaz pesant 0,033 g. qui, à l'analyse, s'est révélé être de l'hydrogène pur. Si nous rapportons ces résultats à 133 g. de cæsium, on constate qu'une molécule/gramme d'alcoolate fournit 2,9 g. d'hydrogène au lieu de 3 g. comme le voudrait la relation de Durand, soit une erreur de 3 o/o. Le traitement par l'eau du résidu fournit un gaz riche en hydrogène contenant seulement quelques pour cent d'acétylène ; il est donc probable qu'à 330° le carbure de cæsium soit presque intégralement décomposé en ses éléments. Le traitement par un acide fournit du gaz carbonique résultant de la décomposition du carbonate.

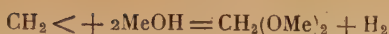
La décomposition du méthylate de cæsium se fait donc à peu près quantitativement suivant l'équation :



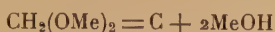
Evidemment il s'agit là d'un bilan, il n'apporte aucun éclaircissement sur le mécanisme de la réaction. Signalons à ce sujet que, dès 1903, Beatty avait émis l'hypothèse suivante : l'alcoolate se décomposerait suivant la réaction :



puis :

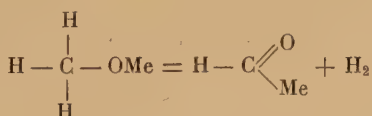


enfin :

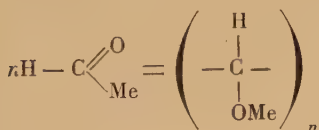


le carbone libéré réagirait sur la base alcaline présente pour donner du métal, mais une plus grande partie se polymériserait en graphite et en carbone amorphe. Dans cette opération du carbone diatomique $\text{C} = \text{C}$ est certainement formé et ce serait lui qui s'unirait en partie au métal pour donner le carbure.

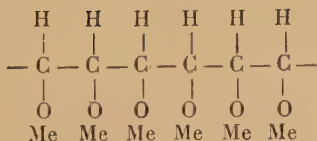
Cette théorie prête certainement à de nombreuses critiques, en particulier elle ne rend pas compte de la formation du carbonate. Personnellement en nous appuyant sur les résultats obtenus lors de la pyrolyse des éthylates (voir ci-dessous) et sur le fait que le résidu de pyrolyse incomplète du méthylate de cæsius traité par l'eau nous a fourni une résine mélangée avec du carbone, nous opterions plutôt pour le mécanisme suivant :



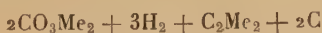
puis :



et ce serait la chaîne :



qui se décomposerait en :

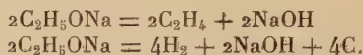


suivant un processus que nous ignorons.

Pyrolyse des éthylates. — L'éthylate de sodium a été également décomposé sous l'action de la chaleur par Durand. On obtient un dégagement d'hydrogène et d'éthylène, tandis que le métal alcalin demeure dans le résidu à l'état de soude mélangée avec du carbone. Précisons que la pyrolyse ne commence pas avant 320°-330°, mais une fois amorcée peut très bien être poursuivie à 240°. Lors d'une

expérience où 3,433 g. de sodium avaient été mis en œuvre, nous avons recueilli 2,725 g. de gaz à 90 o/o d'éthylène (en poids) et 10 o/o d'hydrogène. Autrement dit, une molécule d'alcoolate fournit 0,586 molécule d'éthylène et 0,912 molécule d'hydrogène.

Il est difficile de bâtir sur de tels résultats, qui ne sont d'ailleurs pas parfaitement reproductibles, une théorie interprétative du mécanisme de pyrolyse de l'éthylate de sodium. Contentons-nous de citer les deux réactions proposées par Durand :



L'éthylate dégagerait sensiblement autant d'hydrogène libre que d'hydrogène combiné sous forme de carbure éthylénique.

Durand n'a pas étudié le comportement des éthylates des autres métaux alcalins sous l'action de la chaleur et nous n'avons trouvé à ce sujet aucune référence. Or la pyrolyse de ces produits ne donne pas les mêmes résultats qu'avec l'éthylate de sodium. D'abord le résidu n'est pas constitué uniquement par la base alcaline correspondante mélangée avec du charbon ; un tel résidu repris par l'eau fournit toujours des résines qu'il est très difficile de séparer du carbone présent. D'autre part les gaz dégagés sont au début très pauvres en éthylène.

Le phénomène étant plus simple et plus facilement reproductible avec l'éthylate de cæsium qu'avec l'éthylate de potassium, nous citerons d'abord les résultats obtenus lors d'une pyrolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCs}$ (l'expérience portait sur 1,770 g. de cæsium). Soumis à une élévation de température le produit commence à fondre vers 200° et donne lieu presque aussitôt à un dégagement gazeux qui devient notable à partir de 220°. On maintient d'abord la température à 225° jusqu'à ce que le dégagement gazeux devienne négligeable, on recueille ainsi 300 cm³ de gaz pesant 0,037 g., tandis qu'il reste dans le tube-laboratoire un produit jaune chamois visqueux, ayant à température ordinaire l'apparence d'un verre. L'analyse eudiométrique et le calcul des densités concordent pour attribuer au gaz la composition suivante : 97 o/o d'hydrogène et 3 o/o d'éthylène. On poursuit ensuite la pyrolyse à 245° pendant 15 heures, seulement 30 cm³ de gaz pesant 0,028 g. se sont dégagés, d'après l'analyse et le calcul il s'agit d'un mélange à 27 o/o d'hydrogène et à 73 o/o d'éthylène ; le résidu est simplement beaucoup plus foncé mais a encore l'apparence d'un verre. Enfin, on porte la température à 280° et on la maintient 8 heures, il se dégage ainsi 120 cm³ de gaz pesant 0,072 g., c'est-à-dire contenant 56 o/o d'hydrogène et 44 o/o d'éthylène. Cette fois le résidu final a changé d'aspect, il est brun noir et solide même à cette température : il y aurait eu une carbonisation notable. Néanmoins la pyrolyse n'est achevée qu'à 300° ; elle s'accompagne d'ailleurs à cette température d'une brutale effervescence qui fait monter un produit noir sur les

parois du tube. Repris par l'eau ce résidu fournit une solution fortement alcaline qui neutralisée par un acide ne donne pratiquement aucun dégagement gazeux ; par filtration, on sépare le carbone. Ainsi, tout le cæsium se transforme en cæsine, mais il est certain qu'à de telles températures le verre est attaqué et on obtient finalement un produit plus ou moins silicaté.

Résumons en un tableau les résultats de cette opération rapportés à une molécule d'éthylate de cæsium :

à 225° la pyrolyse fournit	0,976 H_2 et 0,029 C_2H_4
à 245° la pyrolyse fournit	0,027 H_2 et 0,073 C_2H_4
à 280° la pyrolyse fournit	0,223 H_2 et 0,178 C_2H_4

Soumis à une élévation progressive de la température, l'éthylate de potassium résiste à la chaleur jusqu'à 280°, à ce moment il donne lieu à un dégagement gazeux relativement abondant qui, s'il est poursuivi à cette température, aboutit à un produit brun foncé contenant de fortes proportions de charbon mais qui néanmoins repris par l'eau donne encore naissance à des résines. Au contraire, si la pyrolyse une fois amorcée est poursuivie à une température bien inférieure (250° et même 230°) il est possible de préparer des produits tout à fait semblables à ceux qui ont été obtenus avec C_2H_5OCs à 225°. Ils sont jaune orangé et d'autant plus rouges que la pyrolyse a été effectuée plus brutalement, c'est-à-dire à plus haute température et sous vide plus poussé (par exemple, l'évacuation des gaz effectuée à une même température soit avec une pompe à palettes soit avec une trompe à chute de mercure donnera un produit beaucoup plus rouge dans le premier cas que dans le second).

Voici les résultats de la pyrolyse de C_2H_5OK menée comme celle de C_2H_5OCs par paliers successifs, après amorçage à 280° (les résultats sont rapportés à 1 mol./g. de produit) :

à 250° la pyrolyse fournit	1,13 H_2 et 0,098 C_2H_4 ,
à 290° la pyrolyse fournit	0,43 H_2 et 0,13 C_2H_4 .

D'autres essais effectués dans des conditions aussi douces que possible (température inférieure à 240°) ont donné également de l'ordre de 1,1 molécule d'hydrogène et 0,1 molécule d'éthylène.

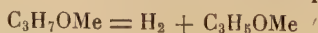
Pyrolyse des propylates. — Le propylate de cæsium fond à 250° et dès cette température donne lieu sous vide à un dégagement gazeux qui devient notable à 260°. Un échantillon de propylate de cæsium préparé à partir de 1,812 g. de cæsium a été chauffé à 260° jusqu'à cessation du dégagement gazeux ; on a ainsi recueilli 303 cm³ de gaz pesant 0,027 g. Rapporté à 133 g. de cæsium, cela équivaut à 0,993 mol./g. de gaz pesant 1,982 g. ; l'analyse eudiométrique a révélé qu'il s'agissait d'hydrogène pratiquement pur. Le résidu final est un liquide jaune très mobile à la température d'expérimentation, il se

solidifie par refroidissement en une masse gris blanc qui n'a cette fois nullement l'aspect d'un verre.

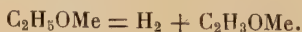
Soumis à un traitement analogue le propylate de potassium commence à se décomposer vers 250° également. La pyrolyse effectuée à une température inférieure à 260° sur un échantillon de propylate de potassium préparé à partir de 2,115 g. de ce métal a fourni jusqu'à cessation du dégagement gazeux, c'est-à-dire après une vingtaine d'heures, 1 595 cm³ de gaz pesant 0,181 g. Il en résulte qu'une molécule d'alcoolate fournit 1,313 mol./g. de gaz pesant 3,337 g. D'après le calcul des densités, d'après l'analyse eudiométrique et enfin d'après l'absorption du CO₂ des gaz de combustion il s'agirait d'un mélange d'hydrogène (98,5 o/o) et de propylène (1,5 o/o). Le résidu liquide à 250° donne à la température ordinaire un masse brun noir qui semble contenir des quantités non négligeables de carbone libre mais qui par endroits semblerait cristallisée.

Le propylate de sodium résiste à l'action de la chaleur jusqu'à 320°, à cette température il commence à se décomposer et fournit un gaz riche en hydrogène. Il est nécessaire de mener la pyrolyse à une température supérieure à 320° autrement le dégagement gazeux s'arrête ; on a obtenu ainsi 1,3 mol./g. d'hydrogène et 0,11 mol./g. de propylène. Différences avec les autres propylates, le propylate de sodium se décompose sans fondre et laisse un résidu noir fortement carbonné.

Si nous récapitulons les résultats de la pyrolyse des alcoolates (éthylates et propylates) des métaux alcalins (sodium, potassium et cæsium) on remarque que (à l'exclusion de l'éthylate de sodium) ces produits se décomposent en fournissant d'abord un gaz constitué à peu près intégralement par de l'hydrogène. Il est non moins remarquable de noter que la quantité normalement dégagée à la température minima où peut encore s'effectuer la pyrolyse correspond sensiblement à une molécule/gramme d'hydrogène par molécule d'alcoolate. Dans le cas du propylate de cæsium la concordance est supérieure à 1 o/o, dans le cas de l'éthylate de cæsium elle a lieu à 3 o/o près, dans le cas de l'éthylate de potassium les quantités se correspondent à 10 o/o et avec les propylates de potassium et de sodium l'accord est de l'ordre de 30 o/o. Le fait que l'on obtient dans tous les cas (à l'exclusion de l'éthylate et du propylate de sodium) un résidu beaucoup plus facilement fusible que le produit de départ et ayant l'aspect d'un verre jaune orangé plus ou moins foncé doit laisser présumer l'existence d'une réaction de déshydrogénation bien définie. On aurait dans le cas des propylates :



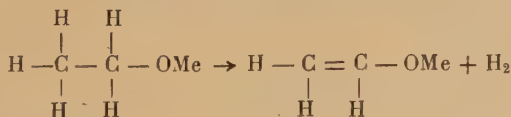
et dans le cas des éthylates :



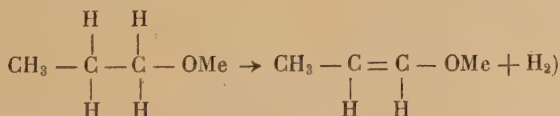
Le véritable problème se ramène donc à la détermination du composé C_2H_3OMe .

Sur diverses préparations de C_2H_3OK , nous avons fait réagir le chlorure d'acétyle, l'iodure d'éthyle et le chlorure de butyle normal. Par une méthode analogue à celle mise en œuvre pour la préparation des alcoolates, le réactif est distillé sous vide par condensation de ses vapeurs sur le produit immergé dans l'air liquide. On ramène ensuite doucement à la température ordinaire et on remplit le tube-laboratoire d'azote pur. Pour amorcer la réaction, il est nécessaire de chauffer jusqu'aux abords de 70° , température à laquelle le produit commence à se ramollir. On observe alors un changement d'aspect de la résine qui perd sa transparence et devient très volumineuse, tandis que toute la phase liquide est absorbée. Nous avons essayé, mais en vain, de chauffer pour provoquer un reflux du réactif et parfaire ainsi la réaction. Les produits volatils sont ensuite extraits par la même méthode, c'est-à-dire par condensation sous vide dans l'air liquide. Malheureusement, nous n'avons ainsi fait que récupérer la majorité du réactif qui n'avait pas réagi, la réaction étant très incomplète. Seul l'iodure de méthyle a donné des résultats plus satisfaisants, on obtient un mélange bouillant de 10° à 15° au-dessous de 72° : point d'ébullition de l'iodure d'éthyle. Ce mélange absorbe de fortes quantités de brome et est sensible à l'action des oxydants (eau oxygénée en particulier) qui fournissent à chaud deux phases dont l'une plus lourde et trouble devient de moins en moins mobile. Le résidu demeuré dans le tube-laboratoire, repris par l'eau, a redonné dans tous les cas des résines.

Nous en sommes ainsi réduit à émettre une hypothèse susceptible d'interpréter ces résultats. Si nous écrivons la formule développée de l'alcoolate, on constate que deux atomes d'hydrogène peuvent très bien partir et donner naissance à un composé éthylénique :



(dans le cas du propylate :



il s'agirait d'un vinylate, composé très aisément polymérisable en polyvinylate, ce qui explique l'aspect résineux des produits. Une telle réaction serait d'autant plus intéressante qu'il n'est pas possible de préparer les dérivés métalliques de l'alcool vinylique directement, en

effet cet alcool est toujours polymérisé et ses groupes hydroxylés, étant protégés dans les chaînes des hauts polymères, ne peuvent donner lieu à une substitution quantitative de l'hydrogène par un métal alcalin. Mais à l'inverse, lorsque nous essayons de faire réagir sur ce corps des réactifs tels que C_2H_5I , CH_3COCl ou C_4H_9Cl seuls les atomes de métal alcalin superficiels peuvent réagir, ce qui explique le dégagement de chaleur initial puis l'arrêt quasi immédiat de la réaction, ce qui explique également le fait que le résidu repris par l'eau redonne des résines. D'ailleurs, en supposant que la réaction soit possible, on conçoit aisément qu'une chaîne de haut polymère fournisse en réagissant une nouvelle chaîne : avec le chlorure d'acétyle on doit avoir l'acétate de polyvinyle, avec l'iodure d'éthyle et le chlorure de butyle on doit aboutir aux « igévines » :



Néanmoins, en faisant réagir l'iodure d'éthyle on aurait obtenu un peu du monomère : l'éther éthyl vinylique de formule :



bouillant à 35°59 il suffisait donc de fractionner le mélange pour recueillir ce produit notablement plus volatil que l'iodure d'éthyle, en fait nous n'y sommes pas parvenu parce que l'iodure d'éthyle libère toujours un peu d'iode lequel est un excellent polymérisant de l'éther éthyl vinylique ; ainsi s'explique l'augmentation du point d'ébullition et la diminution de l'absorption du brome par le mélange avec le temps.

En conclusion, il y aurait avantage à vérifier notre hypothèse par d'autres méthodes ; la tâche serait grandement facilitée si l'on disposait d'un solvant des composés C_2H_5OMe ou C_3H_7OMe , il serait dès lors possible d'effectuer des transformations quantitatives.

§ 2. — ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ALCOOLATES EN SOLUTION DANS L'ALCOOL CORRESPONDANT

L'étude de l'action d'un alcool sur son alcoolate n'est pas nouvelle : Guerbet dans un travail qui s'étend sur une vingtaine d'années (1899-1917) s'est efforcé de déterminer tous les alcools susceptibles de donner ainsi lieu à une duplication, de préciser comment se faisait cette duplication et d'indiquer les conditions expérimentales pour la réaliser. Cet ensemble de recherches a d'ailleurs valu à son auteur le prix Jecker en 1909 (26). Notre travail étant une application de la réaction de Guerbet, nous reproduisons ici l'essentiel de son œuvre avant d'exposer le résultat de nos propres expériences ;

nous terminerons en proposant une interprétation de la duplication des alcools par ce procédé.

La réaction de Guerbet. — Voici, d'après l'auteur, l'observation qui est à l'origine de toutes ses découvertes (27) : « L'un des meilleurs procédés utilisés pour hydrogéner les acides aromatiques consiste à faire agir le sodium sur leur dissolution dans l'alcool amylique bouillant (Markownikoff, *Ber.*, 25, 372 et 3357). L'alcool amylique est ensuite régénéré en traitant le mélange par l'eau et peut servir à une nouvelle opération.

« Pendant le cours de ces recherches, j'observai que l'alcool amylique utilisé dans une série d'opérations ne distillait plus à sa température normale d'ébullition, il renfermait un composé neutre bouillant beaucoup plus haut que lui, et quelque soin que l'on prit de dessécher exactement l'alcool amylique employé il se formait toujours une quantité notable d'acide isovalérique. »

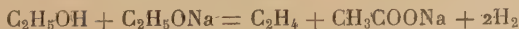
Guerbet s'intéressa tout d'abord aux alcools primaires et étudia successivement les alcools isoamylique (28), ænanthylique (29), caprylique (30), propylique et butylique normal (31). Tous ces alcools par chauffage avec leur dérivé sodé donnent naissance à un alcool supérieur, primaire également, contenant deux fois plus d'atomes de carbone, d'où la réaction générale :



la molécule de soude réagit d'ailleurs avec une autre molécule d'alcool pour donner lieu à la réaction de Dumas et Stas (32) :



Suivant le même processus, la molécule d'alcool résultant de la duplication peut réagir à nouveau pour donner un troisième alcool, trois fois plus riche en carbone. Dans le cas des alcools isoamylique, ænanthylique et caprylique, il suffit de faire bouillir à reflux le mélange pendant une douzaine d'heures ; la température est de l'ordre de 220° et les rendements sont respectivement de 13, 20 et 30 o/o. Dans le cas des alcools propylique et butylique, il faut opérer en tubes scellés à 210°-220° pendant 24 heures, les rendements sont de 13 et 16 o/o. Dans le cas des alcools méthylique, éthylique et isobutylique les résultats furent négatifs même en tubes scellés ; avec l'alcool méthylique (33) les tubes explosent à chaque expérience ; avec l'alcool éthylique (34), on obtient tout simplement un mélange d'hydrogène et d'éthylène ; la réaction :

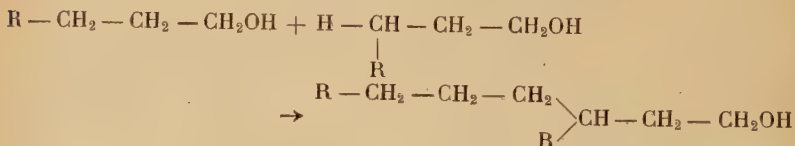


est pratiquement quantitative. Cependant Guerbet est parvenu à réaliser la duplication de l'alcool éthylique en alcool butylique nor-

mal, en recourant au dérivé du baryum correspondant, mais les rendements sont inférieurs à 10/100 (35).

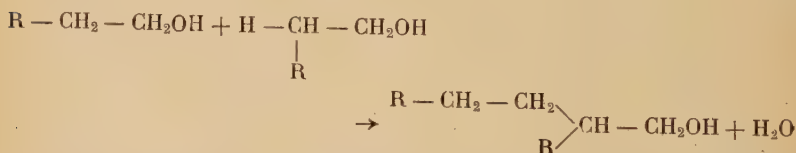
Dans le domaine des alcools secondaires, les duplications sont également possibles mais aboutissent cette fois à un alcool secondaire ; c'est par exemple le cas de l'alcool isopropylique (36), de l'alcool isobutylique (37) et du cyclohexanol (38). Avec les alcools secondaires de poids moléculaire élevé, il n'est même pas nécessaire de préparer l'alcoolate, l'action de la potasse caustique sur l'alcool suffit (39). On sait que dans les mêmes conditions, les alcools primaires conduisent simplement au sel de l'acide correspondant (réaction Dumas et Stas), quant aux alcools tertiaires ils donnent lieu à une scission en plusieurs acides.

Guerbet a essayé de poser une règle permettant de prévoir la constitution de l'alcool résultant de la duplication ; aux termes de deux publications (27 et 37) il opte pour le schéma suivant :



ainsi on aboutirait à un alcool ramifié par fixation d'une chaîne sur le carbone situé en β de la fonction alcool.

Weizmann, qui a repris les travaux de Guerbet et qui en a multiplié les applications (39 et 40), a corrigé cette conception et proposé le schéma ci-dessous :



d'où la règle générale : la duplication s'effectue par élimination d'un groupement hydroxyle d'un des alcools avec un hydrogène du carbone en α de la fonction alcool de l'autre molécule.

Il s'agit là, évidemment, simplement d'une représentation du bilan de la réaction, nous verrons à la fin de cet exposé s'il n'est pas possible de proposer un mécanisme interprétatif de cette réaction.

Application de la réaction de Guerbet. — Il ressort de l'étude bibliographique précédente que la duplication des alcools par action d'un alcool sur son dérivé sodé est relativement facile pour des alcools en C_3 et au-dessus. Au contraire, l'alcool éthylique est parfaitement réfractaire à une telle condensation et Guerbet n'a réussi la synthèse de l'alcool butylique qu'en recourant à l'éthylate de

baryum (35). M. le professeur Hackspill nous a demandé de voir si elle ne serait pas possible en employant un métal alcalin plus actif que le sodium : le cæsium ou même le potassium.

Appareillage. — La figure 5 reproduit la bombe utilisée pour nos expériences. Elle est essentiellement constituée par trois pièces en acier inoxydable : le corps, l'écrou et le couvercle. Une chemise en argent évite le contact des produits avec le métal. Un joint de plomb assure l'étanchéité. Le couvercle mérite une description spéciale : il porte un réfrigérant tubulaire destiné à assurer le reflux des vapeurs et à éviter leur condensation sur les parois froides situées à l'extérieur de la bombe. Pour mesurer la température avec plus de précision, nous avons imaginé de placer dans l'axe du réfrigérant un tube de fer de 2 à 3 mm. de diamètre plongeant dans le mélange et traversé lui-même par un fil de constantan ; ce fil est soudé à l'extrémité inférieure du tube et isolé par des perles en réfractaire. L'ensemble tube-fil constitue un couple fer-constantan, dont la soudure chaude est immergée dans le mélange réactionnel, qu'il suffit d'étalonner au préalable. Un capuchon en tôle, soudé à la base du réfrigérant, empêche le condensat de couler sur le couple et de fausser ses indications. Enfin pour réduire au minimum l'attaque par les produits les parties du couple et du réfrigérant, enfermées à l'intérieur de la bombe, sont cuivrées et argentées.

Mode opératoire. — L'ampoule de métal alcalin ouverte est d'abord placée dans la bombe. L'écrou est ensuite serré de telle façon que le couvercle écrase le joint de plomb et chasse ce métal dans les interstices. C'est à ce moment seulement qu'on ajoute l'alcool : en effet, si on l'ajoutait avant ou en même temps que l'ampoule d'alcalin on risquerait des projections et une oxydation prématurée de l'alcoolate par l'oxygène de l'air. La figure 6, reproduit le système utilisé pour

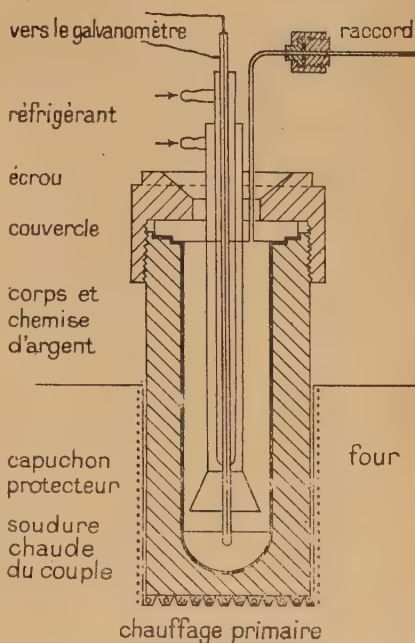


Fig. 5.

introduire l'alcool. Grâce au robinet à trois voies, on fait d'abord le vide dans la bombe. puis ensuite on met en communication avec le réservoir d'alcool, l'aspiration est suffisamment rapide pour que tout l'alcool soit transvasé avant que l'alcalin n'ait eu le temps de réagir et de provoquer une contre-pression d'hydrogène. Les quantités d'alcool mises en œuvre sont de l'ordre de 70 cm³.

L'appareil ainsi garni est placé dans le four et on calorifuge les parties de la bombe situées à l'extérieur. On met en communication avec la canalisation de pression sur laquelle sont branchés mano-

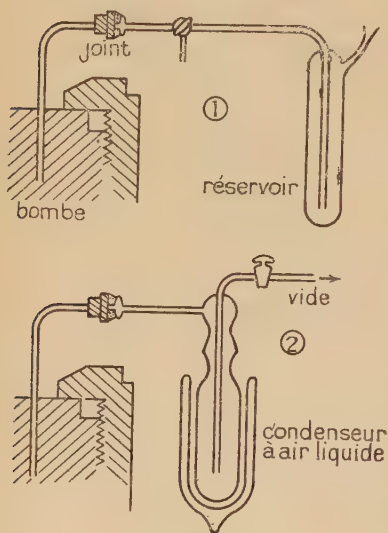
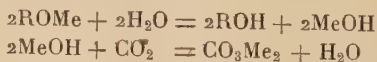


Fig. 6.

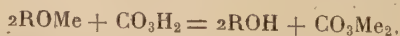
mètre et robinet; on fait monter la pression jusqu'à 20 kg/cm² environ. Le chauffage est assuré par deux circuits, l'un primaire placé au fond du four, l'autre secondaire enroulé sur les parois; lorsque la température de régime est atteinte on coupe le circuit secondaire. Par dilatation du gaz, la pression double presque et atteint 40 kg. La température était maintenue de 24 à 48 heures.

Après refroidissement, l'alcool en excès est extrait sans ouvrir la bombe par simple condensation sous vide des vapeurs dans l'air liquide. La figure 6₂ reproduit le système utilisé. Il est nécessaire de chauffer la bombe aux environs de 100° pour déplacer les molécules d'alcool de cristallisation.

Ensuite, on introduit à la place une quantité d'eau suffisante pour déplacer l'alcool de l'alcoolate et on établit une pression de gaz carbonique, d'où les réactions :



soit au total :



Après une nuit de chauffage à 100° environ, sous pression de CO₂ on extrait les fractions condensables comme précédemment.

Résultats. — On dispose dès lors de trois produits :

1° Le premier condensat qui correspond à l'alcool en excès.

2° Le deuxième condensat qui résulte de la neutralisation par l'acide carbonique.

3° Le résidu non volatil demeuré dans la bombe.

Le premier condensat est soumis à une distillation fractionnée; il s'agit presque exclusivement d'alcool éthylique. Cependant les premières fractions contiennent de petites quantités d'acétate d'éthyle (indice de saponification) et il reste en fin de distillation un résidu sentant nettement l'alcool butylique.

Le deuxième condensat est d'abord soigneusement séché sur sulfate de magnésium; on se souvient que l'on a introduit de l'eau après évacuation du solvant afin de faciliter la neutralisation des produits par le gaz carbonique. On filtre et on réunit au résidu de la distillation précédente. La distillation de ce mélange est effectuée sous le vide d'une trompe à eau aussi lentement que possible; on recueille d'abord des fractions volatiles, il s'agit d'alcool éthylique puis on remarque que de petites gouttelettes d'aspect graisseux se condensent sur les parois de la colonne de rectification, enfin on observe une ascension brutale de la température qui se stabilise remarquablement bien. Par exemple, sous un vide de 55 mm. de mercure, on a recueilli les fractions les moins volatiles à 57°, ce qui correspond à 117° sous la pression atmosphérique: point d'ébullition de l'alcool butylique normal, précisément. On a caractérisé finalement cet alcool par l'isocyanate de phényle qui fournit une phényluréthane, fondant à 61°.

Le résidu non volatil contient d'une part, le carbonate du métal alcalin utilisé, résultant de la neutralisation des produits par le gaz carbonique :



d'autre part, l'acétate résultant de la réaction de Dumas et Stas (voir plus haut).

Un dosage d'alcalinité totale permet de connaître la quantité de métal alcalin mise en œuvre et d'en déduire le rendement de l'opération.

Nous reproduisons ici les conditions opératoires des expériences qui nous ont donné les meilleurs résultats.

— Avec l'éthylate de potassium :

4,5 g. du métal et 70 cm³ d'alcool avaient été mis en œuvre, ils ont été maintenus 40 heures sous 40 kg./cm² de pression à 230°-240°; après les distillations successives on a recueilli finalement 2 g. d'alcool butylique.

— Avec l'éthylate de cæsium :

9,8 g. du métal et 80 cm³ d'alcool éthylique absolu avaient été mis en œuvre, ils ont été maintenus 48 heures sous 40 kg./cm² de pression à 220°-230°; après les distillations successives on a recueilli finalement 1,6 g. d'alcool butylique.

Si l'on admet avec Guerbet que la réaction globale à laquelle donne lieu la duplication est :



on aurait dû obtenir théoriquement :

$$\frac{4,5 \times 74}{59 \times 2} = 4,27 \text{ g. d'alcool butylique dans le cas de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$$

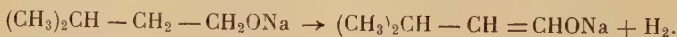
$$\frac{9,8 \times 74}{133 \times 2} = 2,72 \text{ g. d'alcool butylique dans le cas de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OCs}$$

d'où les rendements respectifs de : $2/4,27 = 47\text{o/o}$ et $1,6/2,72 = 59\text{o/o}$.

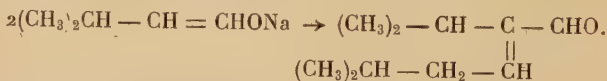
Ainsi, sans avoir besoin de monter à une aussi haute température le rendement de la duplication est légèrement supérieur avec le cæsium.

Interprétation théorique de la réaction de Guerbet. — Afin de prévoir toutes les possibilités de la réaction de Guerbet, il serait utile d'en connaître le mécanisme. Hückel et Naab (42) ont proposé incidemment le schéma suivant pour l'alcool isoamylique :

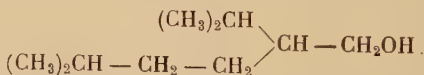
1° Formation d'énolate :



2° Condensation de l'énolate sur lui-même à la façon des aldéhydes dans la réaction d'aldolisation (43) :



3° Réduction de cet aldéhyde pour donner finalement :

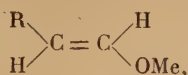


L'hypothèse de la formation de l'énolate est parfaitement plausible, en effet on a vu qu'une partie de notre travail est consacrée précisément à la déshydrogénation des éthylates et propylates des métaux alcalins par simple chauffage en phase solide. Cependant, la condensation de l'énolate sur lui-même suivant le schéma général :



ne peut s'expliquer que par une mobilité extrême de l'hydrogène fixé sur le carbone en α de la fonction alcool originale. Or ceci contredit la règle suivant laquelle l'hydrogène fixé sur une double

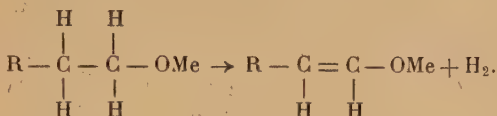
liaison est peu labile ; en effet si on adopte pour l'énolate la représentation suivante :



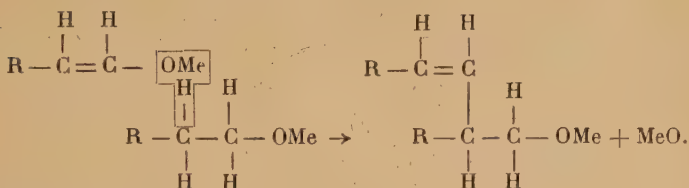
le carbone anciennement en α de la fonction alcool devient électro-négatif et retient fortement l'hydrogène.

Pour éviter cette critique, nous proposons le mécanisme suivant :

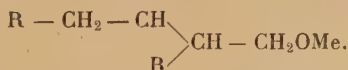
1° Déshydrogénation de l'alcoolate :



2° Condensation de l'énolate au fur et à mesure de sa formation avec une molécule d'alcoolate :



3° Réduction de ce composé pour donner finalement :



L'intervention de l'énolate, dans le mécanisme de duplication des alcools en présence du dérivé correspondant du métal alcalin, serait confirmée par les faits suivants :

1° La condensation de l'alcool méthylique par la réaction de Guerbet est impossible ; or, on a vu, au chapitre précédent, qu'en aucun cas la pyrolyse d'un méthylate alcalin ne donne naissance au dérivé correspondant de l'aldéhyde formique : HCOMe .

2° La condensation de l'alcool éthylique, impossible avec son dérivé sodé, est réalisable avec les dérivés correspondants du potassium et du cæsium ; or, on sait que sous l'action de la chaleur les éthylates de cæsium et de potassium, à la différence de celui du sodium, libèrent une molécule d'hydrogène par molécule d'alcoolate.

3° Il est à remarquer que les réactions de Guerbet ont lieu aux mêmes températures que les réactions de déshydrogénation des alcoolates solides : entre 200°-250°. De plus, nous avons signalé que

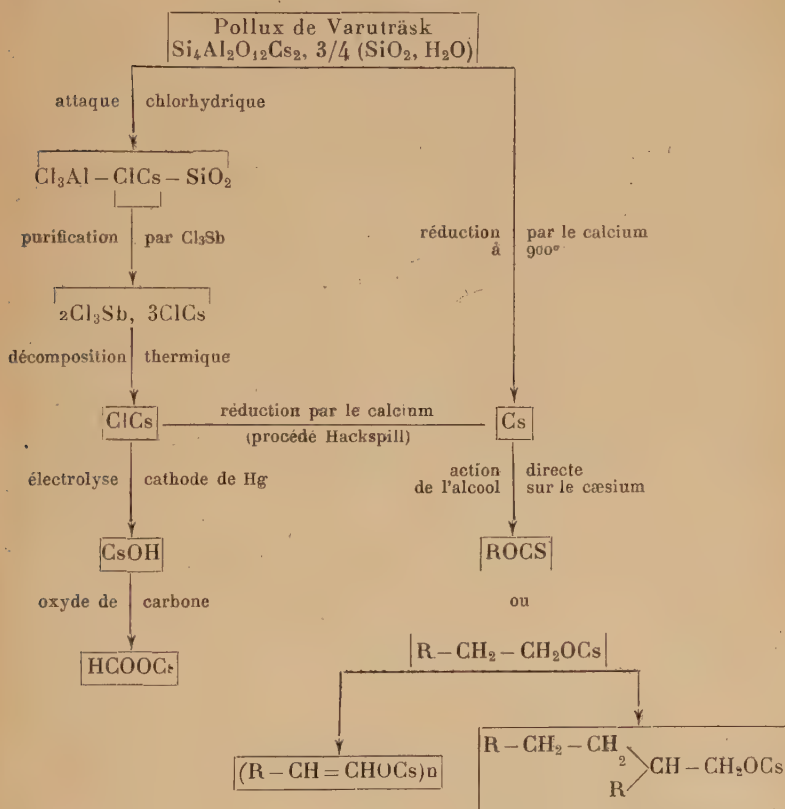
la condensation de l'alcool éthylique sur lui-même pour donner l'alcool butylique, peut être effectuée avec le dérivé du cæsium à une température inférieure à celle nécessaire pour le dérivé du potassium, or on observe la même différence lors de la pyrolyse de ces produits.

4° Ce mécanisme explique la formation du dérivé de l'acide correspondant à l'alcool de départ : la base libérée réagissant avec une molécule de cet alcool suivant la réaction de Dumas et Stas. D'ailleurs, Guerbet avait déjà trouvé que l'hydrogène libéré était dû à cette réaction (44) et Weizmann (40) note que, dans le cas de la condensation de l'alcool butylique sur lui-même, non seulement une forte proportion de ce dernier est converti en acide butyrique, mais que pour une molécule de produit condensé sensiblement une molécule de sel d'acide est formée.

Enfin, la molécule d'énolate se condenserait bien sur une molécule d'alcoolate, car Guerbet a réussi, avec les dérivés sodés, la condensation de l'alcool éthylique avec un alcool supérieur (45) : comme de nos expériences, il semble résulter que l'énolate de sodium ne se forme pas, c'est une molécule de l'autre alcool, qui, susceptible de donner naissance à un énolate, se condense sur le carbone en α de la fonction alcool de l'alcool éthylique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble de notre travail :



et nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La remarquable activité catalytique des composés du cæsium vis-à-vis certaines réactions organiques,

la possibilité de fabriquer les formiates, sans recourir à la pression, par simple barbotage de l'oxyde de carbone dans la cæsine fondue,

la possibilité de préparer, avec des rendements de l'ordre de 50 à 60 o/o, de l'alcool butylique à partir de l'alcool éthylique,

contribuent à prouver l'intérêt éventuel du cæsium au point de vue industriel si l'on parvient à l'obtenir à meilleur marché.

2° La possibilité de préparer le chlorure de cæsium pur à partir du pollux par simple attaque chlorhydrique de ce minéral aussi finement pulvérisé que possible, suivie d'une précipitation du cæsium par le trichlorure d'antimoine en milieu acétique et de deux recristallisations dans l'acide chlorhydrique 1/5, puis pour finir une décomposition thermique sous vide du chloroantimonite de cæsium en SbCl_3 qui distille et ClCs qui reste pur,

la possibilité de séparer directement tous les métaux alcalins du pollux par un traitement au calcium à 900° sous vide,

permettront peut-être de réduire le prix de revient du cæsium et de ses dérivés, si l'on parvient à découvrir de nouveaux gisements de pollux.

3° Le fait que le pollux a pratiquement toujours été découvert dans des carrières de pegmatiques,

le fait que le gisement de Varuträsk a déjà fourni des blocs de ce minéral pesant plusieurs centaines de kilogrammes,

le fait enfin que le minéralogiste peu averti prend fréquemment le pollux pour du quartz,

permettent de supposer que de grandes quantités du précieux minéral sont passées inaperçues et qu'il n'est pas impossible désormais d'en découvrir de nouveaux gisements.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) De FORCRAND. — *C. R.*, 1906, **142**, 1318.
- (2) Gabriel et Didier BERTRAND. — *C. R.*, 1949, **229**, 553.
- (3) FISHER et TROPSH. — *Bernstoff. Chem.*, 1924, **5**, 201-217.
- (4) MORGAN, HARDY et PROCTER. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1932, **51**, 1.
- (5) QUENSEL. — *Meddelanden från Stockholm*, 1938, n° 104, Högskolas Mineralogiska Institut.
- (6) WELLS. — *Am. Journ. of Sc.*, 1891, **41**, 219.
- (7) FOOTE. — *Zeitschr. f. Krist.*, 1897, **27**, 62.
- (8) BENTLEY. — *S. Dakota School of Mines Bull.*, 1929, **16**, 261.
- (9) GOSSNER et REINDLE. — *Centralbl. f. Min.*, A, 1932, 336.
- (10) CHABRIÉ. — *Ann. Chim. Phys.*, 1902, **26**, 7, 212.
- (11) KASTLER. — Diplôme études sup. (Paris), 1926.
- (12) WALDEN. — *Z. anorg. Chem.*, 1894, **7**, 335.
- (13) HEINRICHSEN. — *Z. Phys. Chem.*, 1905, **50**, 86.
- (14) GODEFFROY. — *Ber.*, 1874, **7**, 875.
- (15) WELLS. — *Am. J. Sci.*, 1891, **42**, 3, 313 ; **46**, 3, 186.
- (16) KENNEDY. — *Chem. Reviews*, 1938, **23**, 137.

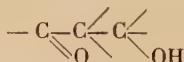
- (17) HACKSPILL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1911, **49**, 446.
- (18) ANDRÈS. — *Thèse* (Strasbourg), 1931, 39.
- (19) E. CHABLAY. — *Thèse* (Paris), 1913, 70.
- (20) BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, 1855, **45**, 3, 479; **53**, 3, 77; **56**, 3, 465.
- (21) GOLDSCHMIDT. — *D. R. P.*, n° 8619, 1894.
- (22) BEATTY. — *Ann. Chem. Journ.*, 1903, 224.
- (23) DURAND. — *C. R.*, 1921, **172**, 504.
- (24) MATIGNON. — *Ann. Chim.*, 1926, 5.
- (25) HACKSPILL et SCHWAZ. — *Ann. Chim.*, 1930, **13**.
- (26) GUERBET. — *C. R.*, 1909, **149**, 1213, 1279.
- (27) GUERBET. — *Ann. Chim. Phys.*, 1902, **27**, 7, 67.
- (28) GUERBET. — *C. R.*, 1899, **128**, 511.
- (29) GUERBET. — *C. R.*, 1901, **133**, 207.
- (30) GUERBET. — *C. R.*, 1901, **132**, 685.
- (31) GUERBET. — *C. R.*, 1901, **133**, 1220.
- (32) DUMAS et STAS. — *Ann. Chim. Phys.*, 1840, **73**, 2, 113.
- (33) GUERBET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1902, **27**, 584.
- (34) GUERBET. — *C. R.*, 1899, **128**, 1002.
- (35) GUERBET. — *C. R.*, 1901, **133**, 300.
- (36) GUERBET. — *C. R.*, 1909, **149**, 129.
- (37) GUERBET. — *C. R.*, 1910, **150**, 183, 980.
- (38) GUERBET. — *C. R.*, 1912, **155**, 1156.
- (39) GUERBET. — *C. R.*, 1912, **154**, 222.
- (40) WEIZMANN, BERGMANN et HASKELBERG. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1937, **56**, 587.
- (41) WEIZMANN, BERGMANN et SULZACKER. — *J. of Organic Chemistry*, 1950, **15**, 54.
- (42) HUCKEL et NAAB. — *Ber.*, 1931, **64**, 2137.
- (43) MORGAN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A, 127, 246.
- (44) GUERBET. — *C. R.*, 1911, **153**, 1487.
- (45) GUERBET. — *C. R.*, 1902, **135**, 173.

RECHERCHES SUR LA β -HYDROXYCARBONYLATION ET CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EFFETS STÉRIQUES ⁽¹⁾

Par J. E. DUBOIS

INTRODUCTION

Les condensations des aldéhydes et des cétones sur eux-mêmes et celles des aldéhydes avec les cétones permettent de réaliser la synthèse de corps possédant les fonctions carbonyle et alcool en position β :



Par analogie avec l'aldolisation qui suscita les premiers travaux de condensation dans cette voie on désigna longtemps ces corps sous le nom d'aldols. Depuis Pechmann (1) on emploie le terme « cétol » pour les cétones-alcools. H. Gault (2) a proposé de nouveau une nomenclature commune en groupant ces phénomènes sous le nom de « β -hydroxycarbonylation ».

*
..

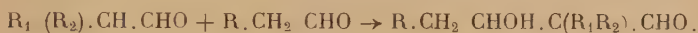
(1) Certaines parties de cette thèse ont été allégées en vue de l'impression. Les détails importants ainsi supprimés seront donnés dans des publications en cours.

Le travail expérimental ayant été effectué en grande partie durant la guerre, nous n'avons parfois pu déterminer qu'un certain nombre des constantes des corps préparés (*Thèse*, Grenoble, 1947).

Les principales recherches théoriques furent effectuées sur la duplication des aldéhydes en aldols. Le problème important de la structure de ces corps est résolu par la règle de Lieben que je rappelle sous la forme suivante :

a) L'union de deux molécules d'aldéhydes se fait par le carbone situé en α du carbonyle.

b) Dans le cas d'aldéhydes différents la molécule associante est celle qui, en α , se trouve être *la plus substituée*.

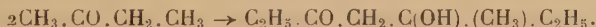


∴

J'ai nommé, dans des publications antérieures (3), *cétols de duplication*, les β -hydroxycétones à fonction alcool tertiaire obtenus par condensation des cétones sur elles-mêmes.

L'acétone mise à part, on n'utilise pas les agents alcalins pour condenser les cétones sur elles-mêmes. Il n'existe que deux méthodes de duplication (Grignard-Fluchaire et Colonge (4)).

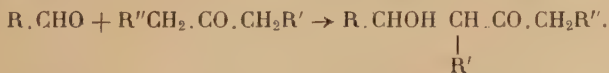
Dans un travail relatif à une nouvelle préparation de ces *cétols* (3), j'ai montré que les cétones se condensent, *contrairement aux aldéhydes*, par le carbone α le moins substitué.



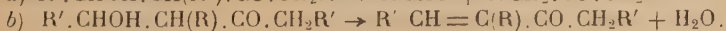
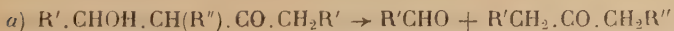
Les aldéhydes et les cétones se condenseraient-ils selon des mécanismes différents?

∴

Je donnerai ici le nom de *cétols mixtes* aux β -hydroxycétones à fonction alcool primaire et secondaire. Ils sont, en effet, obtenus par la condensation, en milieu alcalin, des aldéhydes avec les cétones.



Ce procédé présente dans sa réalisation de nombreuses difficultés. Le choix d'un catalyseur fixé, il importe de limiter la formation de produits supérieurs méthylolés et d'éviter la décomposition et la déshydratation du *cétol* (α , b).



BUTS DES RECHERCHES

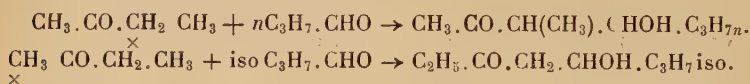
A. — Malgré l'intérêt que présentent les cétoles, produits intermédiaires de nombreuses synthèses, il n'a pas été effectué d'étude comparative des phénomènes de cétoleisation mixte qui restent peu connus.

Dans le présent travail j'ai essayé, par une recherche systématique, de situer les phénomènes de cétoleisation, d'interpréter le mécanisme de la β -hydroxycarbonylation et de mettre au point des techniques sûres de cétoleisation mixte.

Cette étude imposait la connaissance de nombreuses données.

1° Il fallait, entre autres, dégager pour la cétoleisation mixte une règle de structure analogue à celles qui régissent les condensations de duplication des aldéhydes et des cétones.

Il n'était en effet pas possible, ainsi que le mettent en évidence les exemples ci-dessous, d'envisager l'extension de l'une des règles connues.



2° Pour résoudre le problème du mécanisme de la β -hydroxycarbonylation, dont on pouvait douter de l'unité puisque l'expérience proposait plusieurs règles apparemment en opposition formelle, j'ai étudié la cinétique de la réaction de cétoleisation mixte, ainsi que les propriétés physiques et chimiques des cétoles mixtes.

Les premiers résultats m'ont permis d'établir une théorie des phénomènes de β -hydroxycarbonylation, qui justifie certains rapprochements antérieurs anticipés jusqu'alors, mais valables, de l'aldolisation et de la cétoleisation.

B. — Par ailleurs j'ai préparé certains cétoles qui, joints à ceux obtenus dans le cours de ces recherches, constituèrent une série de corps dont la structure se complique d'une manière discontinue, il est vrai, mais régulièrement lorsqu'on passe d'un terme au suivant.

Ceci parce que je désirais doubler les recherches relatives aux fonctions carbonyle et alcool (il suffisait de les mener d'une manière plus quantitative), *par une contribution à l'étude des effets stériques* (voies chimiques et spectrales).

Pour l'interprétation des résultats, j'ai rapproché des données relatives aux cétoles mixtes, celles de quelques cétoles de duplication. Ces derniers composés sont étudiés, dans un travail parallèle, poursuivi dans le proche et le moyen infra-rouge.

Ce mémoire comprend trois parties :

Dans la première j'expose une théorie de la β -hydroxycarbonylation.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la cétolisation mixte.

a) J'étudie, du point de vue cinétique, les réactions de condensation du méthanal et de l'éthanal sur deux méthylcétones.

b) Dans un deuxième chapitre un certain nombre de condensations originales sont décrites.

c) La préparation des cétoles étant étroitement liée aux propriétés de ces corps, j'effectue leur étude dans un dernier chapitre.

La troisième partie traite des effets stériques. Le comportement du carbonyle est suivi par hydrogénation catalytique, celui de l'oxhydrile par voie spectrale infra-rouge.

PREMIÈRE PARTIE

ESSAI DE THÉORIE DE LA β -HYDROXYCARBONYLATION

Les premiers essais d'interprétation des réactions hydroxycarbonyliques ont trait à la condensation des aldéhydes en aldols et ils reposent généralement sur des expériences effectuées avec des catalyseurs alcalins, mais toujours en milieu aqueux (6). Il en est de même quant à la cétolisation mixte pour laquelle on a donné très peu d'importance aux réactions effectuées en milieu anhydre.

Selon Mac Leod (7) la formation d'un aldénol est indispensable pour que l'aldolisation puisse s'effectuer.

Dans le domaine de la cétolisation mixte Bodendorf et Koralewski (8) attribuent à la polarité du carbonyle du formaldéhyde, la formation d'un cycle instable, qui par ouverture conduit au cétole.

On remarquera que ces auteurs ne tiennent pas compte de la forme hydratée de l'aldéhyde.

H. Gault (9) a envisagé cette possibilité et admis également l'existence transitoire d'un hydrate du cétole.

H. Gault et R. Rumpf (10), reprenant récemment cette interprétation, n'en conservent que la partie relative à l'action d'un hydrate aldéhydique.

CHAPITRE PREMIER

PROCESSUS DES CONDENSATIONS HYDROXYCARBONYLIQUES

On peut chercher une interprétation plus générale des condensations des composés carbonylés dans différents milieux, en faisant appel à la théorie de la catalyse « acide-base » qui constitue une théorie des échanges prototropiques.

En tenant compte de la mobilité de certains atomes d'hydrogène des cétones et aussi des aldéhydes (13) (14), nous considérerons les condensations hydroxycarbonyliques comme des réactions dominées par des échanges prototropiques que catalyse l'agent condensant.

Dans ce chapitre le schéma général des réactions sera établi sans tenir compte des facteurs d'orientation et de polarisation.

A. — RAPPELS SUR LA THÉORIE DE LA « CATALYSE ACIDE-BASE »

La mobilité particulière du proton H^+ (théories ioniques (11-12)) a permis d'interpréter un grand nombre de phénomènes en apparence très différents, telles que certaines isomérisations, hydratations, hydrolyses, mutarotation des sucres, réactions organiques étroitement liées au pH du milieu.

La théorie moderne de la catalyse en phase liquide qui rend compte de ces phénomènes a été développée à partir de nouvelles définitions des acides et des bases, proposées par Brønsted et Lowry (15-16).

« Un acide A est une substance qui peut perdre un proton H^+ pour donner une base ».

« Une base B est une substance qui peut fixer un proton H^+ pour donner un acide ».

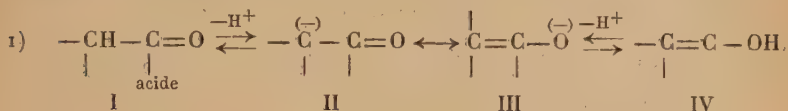
Par solvation le proton H^+ donne, avec un accepteur de proton B_2 , un nouvel acide A_2 . Il s'établit, en solution, l'équilibre suivant :



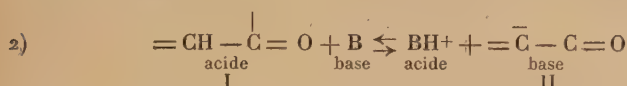
A partir de ces définitions il a été possible d'élargir le domaine des hypothèses relatives à la catalyse et conçues à partir de la théorie de dissociation d'Ostwald-Arrhénius. Dans les réactions en milieu non neutre, on a substitué aux effets entrevus des ions H^+ et OH^- , ceux des acides et des bases nouvellement définis. On a aussi déterminé, parfois, la contribution catalytique de molécules neutres, à côté de celle des ions (17-18-19-20).

B. — MÉCANISME D'ÉNOLISATION
ET DE CONDENSATION DES COMPOSÉS CARBONYLÉS

1° EN MILIEU BASIQUE on admet que la prototropie céto-énol d'un composé carbonylé s'effectue comme suit :



Cette prototropie serait un processus inter-moléculaire du type « acide-base ».

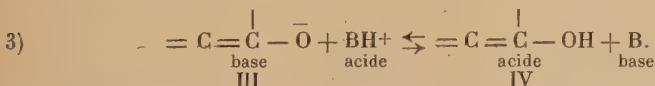


et non une migration interne du proton (1).

Les électrons de valence se déplacent entre les extrémités du système labile $\text{—}\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{—}\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{=O}$ et entraînent ainsi un réarrangement des

valences principales : $\text{—}\overset{|}{\text{C}}\text{=}\overset{|}{\text{C}}\text{—}\overset{(-)}{\text{O}}$ (II \longleftrightarrow III).

Un deuxième processus « acide-base » conduit à la formation de l'énol (IV) à partir de l'ion (III).



Les formes II et III n'ont pas d'existence propre, mais constituent, dans le système prototropique céto-énol, les formes limites de l'ion mésomère (21). $\text{—}\overset{(-)}{\text{C}}\text{—}\overset{(-)}{\text{C}}\text{—O}$.

Considérons la forme II que donne l'ion mésomère par effet électromère vraisemblablement. Elle constitue un accepteur de proton

(1) Il n'y a pas, dans cette interprétation, passage de l'hydrogène du carbone (2) (C₁ au carbone C₂), selon un mécanisme oscillatoire comme dans les premières hypothèses (Laar-Baly) — C₂ — C₁ —.



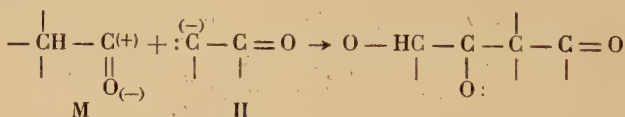
Le proton, dans la catalyse « acide-base » est enlevé par le catalyseur basique auquel il confère un caractère acide. Une molécule d'acide cède alors un proton au carbonyle de l'anion ainsi formé, mais ce proton n'est pas forcément celui qui vient d'être enlevé.

:C₁ — C=O. Pour exprimer la possibilité du carbone C₁ qui porte un doublet libre, de former une liaison carbone-carbone par mise en commun de ces électrons avec un autre atome, on dit que cet ion est un « *donneur d'électrons* » (22).

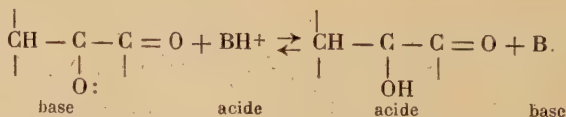
Dans la catalyse de condensation la base transforme, ainsi que nous venons de le voir, un certain nombre de molécules carbonyliques en ions donneurs d'électrons (« carbanions »).

Des mécanismes « acide-base » appropriés donneraient à partir de ces ions soit des molécules énoliques (équilibre céto-énol), soit des molécules cétoniques, si ces ions ne disparaissaient très rapidement du milieu réactionnel par condensation avec des molécules neutres que l'on considère comme des « *accepteurs d'électrons* ».

Dans notre exemple l'ion II est appelé à partager son doublet électronique avec une molécule M non ionisée, si le carbone C₁ de celle-ci possède un caractère positif (dénommé parfois « cationoïde » ou « électrophile ») suffisant pour attirer les électrons libres et former une liaison de covalence.

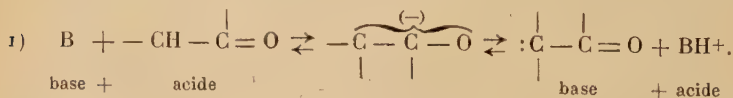


L'apparition d'une charge négative sur l'oxygène, par déplacement des électrons de valence, confère à cet ion complexe un caractère de base. Une seconde réaction catalytique « acide-base » donne alors l'aldol ou le cétol (1).

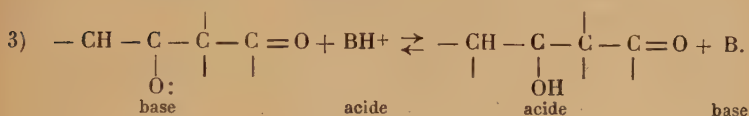
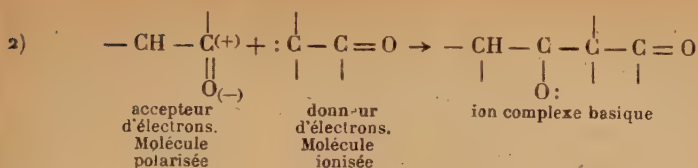


Le catalyseur se trouve libéré. La stabilité du corps condensé dépend de la covalence créée entre l'ion et la molécule « M ». En fait, la β-hydroxycarbonylation est généralement réversible.

Nous donnons l'ensemble des équations ci-dessous valables pour les condensations en milieu basique.

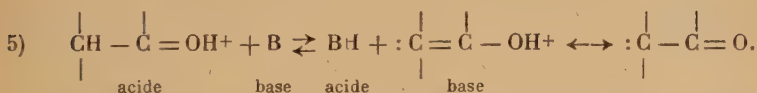
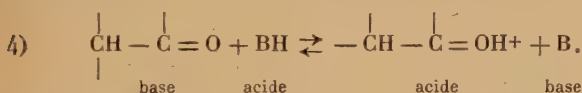


(1) L'hypothèse selon laquelle l'énolisation constituerait la première étape du mécanisme de β-hydroxycarbonylation trouve ses fondements dans l'expérience. Tous les corps formés possèdent, en effet, la fonction OH en position β par rapport à la fonction CO, ce qui laisse supposer que l'hydrogène mobile est l'hydrogène énolisable.



Milieu acide. — On peut interpréter dans le même esprit les condensations effectuées en milieu acide (mémoire publié par ailleurs) mais le schéma de l'énolisation est différent.

Alors que dans le processus basique le composé carbonylique est considéré comme acide et *cède* un proton (équation 1) au catalyseur (base), il joue ici le rôle d'un composé basique qui *reçoit* un proton du catalyseur acide (équations 4 et 5). Ces interprétations sont conformes aux conceptions du caractère amphotère (23), (24), du carbonyle (4).



2° CATALYSEUR ET SOLVANT. — Pour éviter les effets catalytiques secondaires, propres aux catalyseurs, effets que l'on néglige d'ailleurs très souvent lorsqu'on considère que les réactions sont liées à la concentration en ions oxhydrile, nous avons effectué tous nos essais avec un même agent condensant : *la potasse*.

Par ailleurs le choix du solvant présente beaucoup d'importance.

Chaque fois qu'il a été possible de travailler sans solvant nous avons opéré dans ces conditions. Cependant, pour les condensations des cétones avec le formaldéhyde nous devions utiliser ce dernier en solution.

S'il a été rappelé que le solvant peut jouer un rôle catalytique par ses molécules neutres, il influe en outre en tant qu'agent ionisant, et son action dans ce dernier cas n'est pas négligeable.

C'est ainsi que nous avons été amené à abandonner nos essais de céto-lisation effectués avec des solutions aqueuses de formaldéhyde :

(4) La catalyse acide sera développée ultérieurement.

ces dernières réagissent énergiquement et conduisent à des produits trop condensés.

En milieu alcoolique les opérations se limitent assez facilement, comme nous le montrerons à la céto-lisation mixte.

CHAPITRE II

INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES DE β -HYDROXYCARBONYLATION. MILIEU BASIQUE

Nous avons distingué trois facteurs principaux dont dépend l'aptitude à la condensation des composés carbonylés :

— l'énolisation, obtention de l'ion donneur d'électrons (chap. I^{er}, § 8);

— le caractère cationoïde du carbone $\overset{(+)}{\text{C}} - \text{CH} - \overset{(+)}{\text{C}} - \overset{(-)}{\text{O}}$ qui déter-

mine la condensation carbone-carbone ;

— des effets stériques propres aux molécules engagées dans une réaction particulière.

Nous ne tiendrons compte tout d'abord que des deux premiers facteurs (§ A), négligeant à des fins d'exposition, l'influence des effets stériques, paramètre dont le rôle important sera précisé par la suite (§ B).

A. — POLARISATION DU GROUPEMENT CARBONYLE ET CONDENSATION

L'existence de formes de résonance du groupement carbonyle est admise par de nombreux auteurs (25), (26), (27) avec certaines restrictions il est vrai. Sidgwick n'admet des états probables de résonance que pour les groupements carbonyle des acides, esters et amides (28).

Selon C. K. Ingold (29), c'est par un effet normal d'induction que se polarise la double liaison carbonyle.

A cet effet normal d'induction des radicaux alcoyles viendrait s'ajouter, dans certains cas, un effet particulier appelé « effet de champ », dont dépend également la polarisation interne du carbonyle.

A l'aide de ces notions d'effet inductif et d'effet de champ, en particulier, nous montrerons pourquoi en milieu alcalin l'aldolisation est une opération aisée alors que la céto-lisation duplicatrice des cétones reste le plus souvent une réaction théorique.

La théorie de l'effet de champ nous permettra, en outre, de propo-

ser une interprétation de certains phénomènes inexplicables d'après les conceptions classiques de la valence.

1 EFFET DE CHAMP. — L'action d'un radical alcoyle sur certains électrons particuliers d'une molécule peut se manifester autrement que par induction le long de la chaîne carbonée. C'est ainsi que des phénomènes ont été expliqués en admettant un effet direct dans l'espace du groupe alcoyle sur ces électrons. On considère en particulier qu'un radical alcoyle à caractère répulsif (effet normal d'induction « + 1 ») ⁽¹⁾ peut attirer les électrons dans des cas déterminés.

Au point de vue chimique ce phénomène a été mis en évidence par l'observation de divergences systématiques relevées entre la séquence théorique des effets induits ⁽²⁾ par polarité et relatifs aux alcoyles et celle obtenue expérimentalement par de nombreux auteurs pour ces radicaux (30), (31), (32).

L'effet produit, appelé « effet de champ », a été observé pour des cas où les électrons libres sollicités sont ceux de l'oxygène (33).

C'est ainsi qu'Ayling (34) a démontré qu'il a lieu pour les aldéhydes ⁽³⁾, ce qui distingue ces corps des cétones pour lesquelles, à notre connaissance, il n'a pas été mis en évidence.

On admet que c'est le groupe méthyle terminal qui possède un caractère attractif (35). L'intensité de l'effet de champ diminue avec la distance de ce groupe aux électrons de l'oxygène : elle varie donc avec la longueur de la chaîne alcoyle qui, par enroulement, rapproche plus ou moins son CH_3 terminal du carbonyle.

Ces considérations nous ont permis de montrer *combien la polarisation interne du carbonyle, fonction de deux effets qui varient différemment avec la nature des alcoyles engagés, est liée à la structure des corps à condenser.*

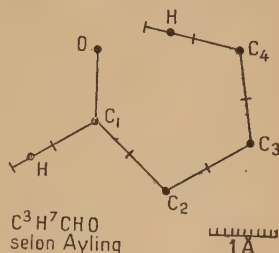


Fig. 1.

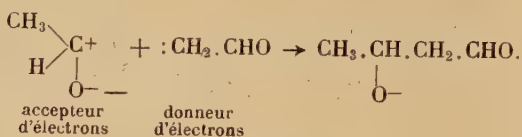
⁽¹⁾ L'attraction (— 1) et la répulsion (+ 1) de radicaux vis-à-vis des électrons est déterminée par rapport à l'action de l'hydrogène 1 vis-à-vis de ceux-ci.

⁽²⁾ $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 < \text{C}_4\text{H}_9$.

⁽³⁾ L'existence dans le proche infra-rouge (36) d'une bande $4\nu(\text{CH})$ perturbée $4\nu(\text{CH} \leftarrow \text{O})$ mise en évidence par l'examen de l'aldéhyde benzoïque et de divers aldéhydes aliphatiques, constitue, à notre avis, une preuve physique de cet effet.

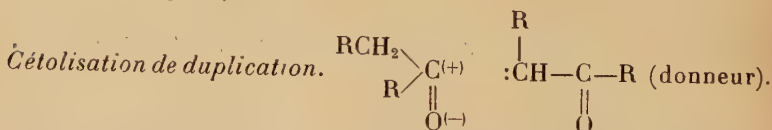
L'effet de champ exigerait une intensité minimum pour influencer sur l'allure des réactions chimiques ; certains auteurs estiment qu'il s'établirait alors une liaison hydrogène intra-moléculaire (37). Il semble que par spectroscopie on puisse l'étudier pour des intensités inférieures à ce minimum.

2° RÉACTIONS HYDROXYCARBONYLIQUES. — La polarisation du carbonyle aldéhydique qui, par le simple effet du remplacement d'un radical $R (+1)$ par un hydrogène (I_0), devrait déjà être plus accentuée que celle du CO des cétones, se trouve renforcée par l'effet de champ pour le butanal et les termes supérieurs (38). Le caractère « cationoïde » du carbone C^+ s'accroît ainsi pour les aldéhydes qui deviennent, comme nous l'avons montré, des accepteurs d'électrons. Une réaction ion-molécule s'effectue :



Aldolisation. — Grâce à l'effet de champ (forte polarisation) cette réaction donne de bons rendements avec certains termes supérieurs : propanal ⁽¹⁾ : 70 o/o (40), butanal : 77 o/o (41) contrairement à ce que laisserait prévoir l'effet d'induction du radical alcoyle.

Les condensations sont lentes : peut-être est-ce dû à une déficience de l'ion donneur d'électrons (faible ionisation) qui est obtenu difficilement (tableau p. 13).



Cette théorie laisse prévoir de grosses difficultés, que l'expérience vérifie pour la condensation des cétones dont la polarisation du carbonyle est limitée à la fois par l'influence d'un deuxième radical aliphatique et par l'absence de l'effet de champ ⁽²⁾.

En fait, en milieu basique, la formation du diacétone-alcool est peu importante. La butanone-2 ne se condense pratiquement pas en présence d'un catalyseur basique ; et dans une *préparation continue* nous n'avons eu que 24 o/o du kétol en 150 heures. La pentanone-2 nous a donné des résultats encore bien inférieurs.

On sait que les termes supérieurs des kétols de duplication ne peuvent être obtenus que par les organo-magnésiens (*loc. cit.*, 3 et 4). Cette

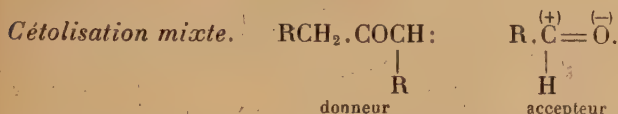
⁽¹⁾ La comparaison des rendements n'est pas rigoureuse car les méthodes de préparation ne sont pas identiques dans leurs détails.

⁽²⁾ L'aldéhyde et la cétone sont théoriquement tous deux donneurs d'électrons.

1° La polarisation de l'aldéhyde l'amène à jouer le rôle d'accepteur d'électrons, ce qui oriente la réaction. Effectivement on n'a jamais isolé d'aldol mixte à fonction alcool tertiaire dans la condensation d'un aldéhyde avec une cétone.

2° La réaction principale n'est pratiquement pas accompagnée dans des conditions bien choisies de la réaction secondaire d'aldolisation.

réaction est probablement due alors à l'ouverture de la double liaison carbonyle. $\text{>C=O} + \text{AMgX} \rightarrow \text{>C} \begin{smallmatrix} \text{OMgX} \\ \text{A} \end{smallmatrix}$



Si nos hypothèses relatives au mécanisme des condensations et à la polarisation du carbonyle sont valables on peut affirmer que lorsqu'on fait réagir un aldéhyde (molécule M très polarisée) sur une cétone (donneur d'électrons) la réaction doit s'effectuer *rapidement et sélectivement*.

a) On constate effectivement que l'éthanal, qui donne 55 o/o d'aldol en 10 heures, se condense en 2 heures sur la butanone-2 avec un rendement de 78 o/o, alors que celle-ci se condense très difficilement sur elle-même.

$2\text{CH}_3\text{.CHO} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{.CHOH.CH}_2\text{.CHO}$	55 o/o	10 heures
$\text{CH}_3\text{.CHO} + \text{CH}_3\text{.COC}_2\text{H}_5 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{.CHOH.CH(CH}_3\text{).CO.CH}_3$	78 o/o	2 heures
$2\text{CH}_3\text{.COC}_2\text{H}_5 \rightarrow$	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{COH.CH}_2\text{.CO.C}_2\text{H}_5$	5 o/o	150 heures

b) D'autres expériences décrites en note ⁽¹⁾ confirment les hypothèses faites sur le mécanisme véritable de condensation.

⁽¹⁾ La vitesse de condensation dépend de celle de l'énolisation de la cétone. Si on agite ensemble la cétone et l'aldéhyde, on obtient surtout le cétoal mixte mais aussi de l'aldol, ce qui est compréhensible puisque durant la condensation une partie de l'aldéhyde a pu, en s'énolisant, se transformer en donneur d'électrons.

Expérience I. — On agite durant 3 heures 420 g. de butanone-2 avec 66 g. d'éthanal, en présence de 50 cm³ de soude 3N. Après neutralisation par l'acide oxalique, élimination de l'alcool et de la cétone, on déshydrate les produits condensés. Par distillation fractionnée de la portion 100°-120° on obtient 9 g. d'aldéhyde crotonique (98°-105°). Le cétoal mixte conduit à la méthyl-3 penténone-3-2.

Si on fait arriver l'aldéhyde lentement avec une vitesse inférieure à celle de l'énolisation de la cétone, les molécules polarisées se condensent au fur et à mesure de leur arrivée dans le mélange réactionnel, avec les donneurs d'électrons. Il ne se forme que le cétoal mixte.

Expérience II. — Avec les mêmes quantités on effectue la condensation en introduisant l'aldéhyde en 2 heures, l'agitation totale étant de 2 h. 15. Après déshydratation on n'isole pas l'aldéhyde crotonique. Si l'aldéhyde arrive trop

Effet de champ. — Par ailleurs nous avons obtenu des rendements voisins de 80 o/o en β -cétol mixte en faisant réagir l'éthanal avec différentes cétones aliphatiques. Ces résultats paraissent contredire les conclusions de Grignard et Fluchaire (4) : « Les résultats vont en augmentant régulièrement avec le poids moléculaire de l'aldéhyde ». Cette opinion vient de ce que les auteurs ont commencé leurs expériences avec le propanal. Mais lorsqu'on débute par l'éthanal on observe un meilleur rendement qu'avec le précédent ; cette contradiction n'est d'ailleurs pas étonnante, de nombreux auteurs (42) (32-34) ayant signalé le comportement anormal du radical éthyle, caractéristique de « l'effet de champ » (1).

Le rendement commence à décroître lorsqu'on passe aux termes supérieurs (polarités décroissantes et effets stériques croissants), mais à partir du butanal l'effet de champ fait sentir son effet sur le groupement carbonyle :

R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉
Constante de dissociation des acides gras (<i>loc. cit.</i> , 32) →	1,76	1,33	1,50	1,44
R o/o nitration des éthers benzoïques (<i>loc. cit.</i> , 42) →	73	68	82	67
R o/o des condensations de Hantzsch avec les aldéhydes (<i>loc. cit.</i> , 34) →	81	74	82	79
R o/o de cétolisation mixte avec l'acétone (RCHO) →	72	60	80	71

Les comparaisons des rendements des opérations de cétolisation mixte (développées dans la II^e partie) entre eux et avec ceux relatifs à d'autres réactions *permettent d'expliquer les anomalies de ces condensations*. Elles semblent élargir les bases expérimentales de la théorie de « l'effet de champ ».

rapidement on se retrouve sensiblement dans les conditions de la première expérience : l'aldéhyde en excès donne de l'aldol.

Expérience III. — La manipulation précédente effectuée en 55 minutes permet l'isolement de quelques grammes d'aldéhyde crotonique.

(1) La distance du groupe méthyle terminal aux électrons de l'oxygène cétonique est telle que l'intensité de l'effet de champ est minimum. A partir du butanal, l'enroulement de la chaîne diminue cette distance et l'effet de champ, devenant alors plus intense, joue fortement. Notons que l'effet d'induction a tendance à faire décroître la polarité C+ lorsque R croît.

Résumé. — Dans ce paragraphe nous avons montré qu'il est possible en tenant compte des propriétés « électrochimiques » des corps de prévoir leur aptitude à la condensation, qui s'effectue selon le mécanisme proposé dans le chapitre précédent.

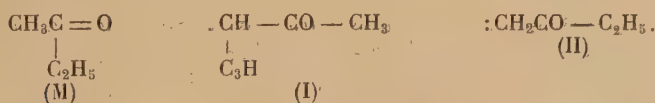
B. — ORIENTATION DES RÉACTIONS HYDROXYCARBONYLIQUES

Le mécanisme général des réactions que nous venons de décrire se ramène à la condensation d'un ion donneur d'électrons (carbanion) avec un accepteur d'électrons (molécule polarisée).

Cette étude a pu être effectuée en considérant la forme suivante :

$\text{:C} - \text{C} = \text{O}$ de l'ion mésomère $\text{---} \overbrace{\text{C} - \text{C}}^{(-)} - \text{O}$ des composés carbonyliques, sans faire aucune supposition sur les radicaux alcoyles fixés sur les carbones. Mais lorsqu'on désire expliquer pourquoi ces réactions conduisent à des corps de structure déterminée cette hypothèse simplificatrice ne saurait seule être retenue. En effet, une question se pose : *un composé carbonylique dissymétrique donne-t-il un ou deux carbanions ?*

Si on examine, par exemple, le cas de la butanone-2 on voit qu'il existe deux carbanions possibles ⁽¹⁾ (formules I et II) qui conduisent théoriquement à deux cétoles de duplication par condensation avec « M ».

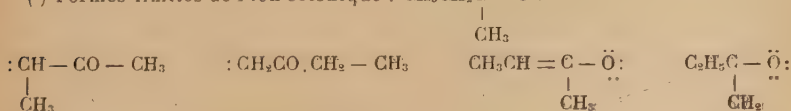


Peut-on prévoir, lorsqu'on suppose l'existence de deux carbanions, l'importance de leurs rôles respectifs dans les phénomènes de condensation ?

Grâce à l'interprétation des données expérimentales, il est possible de répondre, dans une certaine mesure, à ces questions.

Les règles simples énoncées dans le paragraphe suivant permettent de ne conserver, au point de vue pratique, qu'un seul des carbanions que la théorie laisse prévoir. Elles permettent de pousser plus loin la théorie de la β -hydroxycarbonylation.

⁽¹⁾ Formes limites de l'ion cétonique : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \text{---} \overbrace{\text{O}}^{(-)}$



1 **Règles de la β -hydroxycarbonylation.** — Nous avons donné, dans l'introduction, la règle d'aldolisation de Lieben ; nous rappellerons ici celle qui régit la duplication des cétones et que nous avons démontrée par ailleurs (3).

La duplication d'une cétone RCOR' est comparable, au point de vue possibilités de condensation, à l'aldolisation mixte des aldéhydes RCHO et $\text{R}'\text{CHO}$.

Nous avons cependant constaté que la règle de β -cétolisation de duplication à retenir est CONTRAIRE à celle de Lieben.

Règles des β -cétols de duplication. — « La duplication des cétones s'effectue par le carbone situé en α du carbonyle. En milieu alcalin, la molécule associante est celle qui, en α , se trouve être la moins substituée ».

Réaction observée : $2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \text{ iso} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.
 Réaction empêchée : $2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \text{ iso} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Cette règle qui régit apparemment tous les cas de cétolisation connus, et celle de Lieben sont utilisables lorsqu'on se propose la préparation de composés β -hydroxycarbonylés définis.

β -CÉTOLS MIXTES. — Nous avons cherché à mettre en évidence une règle simple relative à la β -cétolisation mixte. Un premier examen des exemples connus de ce type de réaction ne laisse pas prévoir une telle possibilité.

Cependant il est possible de tirer les conclusions relativement simples qui suivent si on ne retient que les condensations effectuées en milieu basique et qu'on adopte un classement en deux groupes (¹), basé sur la structure de l'aldéhyde. Il ressort des tableaux I et II que :

a) Dans toutes les condensations de cétones aliphatiques avec les aldéhydes à chaîne droite, c'est le groupement le plus substitué lié au carbonyle qui cède un hydrogène à la molécule réceptrice.

Cette constatation permet l'extension aux cétones de la règle de Lieben.

b) Dans toutes les condensations de cétones aliphatiques avec des aldéhydes à chaîne ramifiée, c'est le groupement le moins substitué lié au carbonyle qui cède un hydrogène à la molécule réceptrice.

Cet énoncé est identique à celui de « la règle des β -cétols de duplication ».

Règle de β -cétolisation mixte. — « Dans la condensation d'un aldéhyde avec une cétone, en milieu alcalin, la structure de l'aldéhyde (normale ou ramifiée) détermine l'orientation de la réaction.

(¹) Voir tableaux, p. 421 et 422.

TABLEAU I

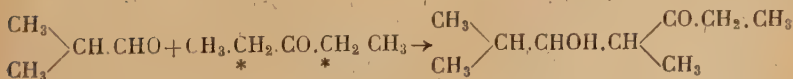
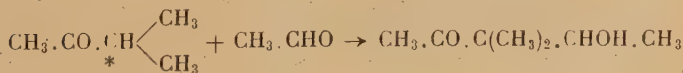
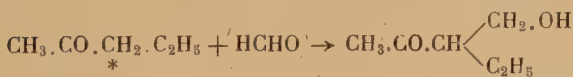
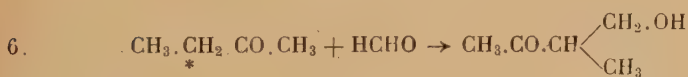
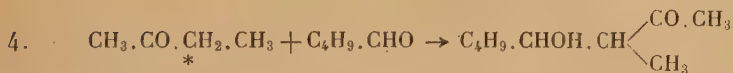
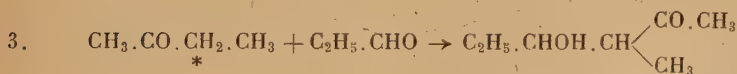
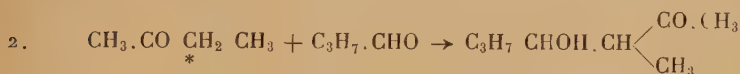
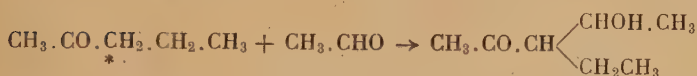
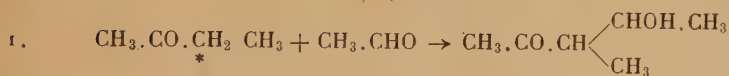
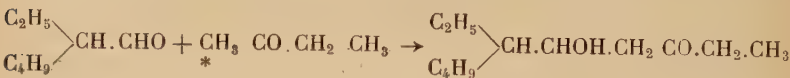
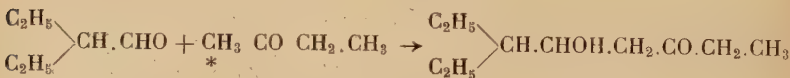
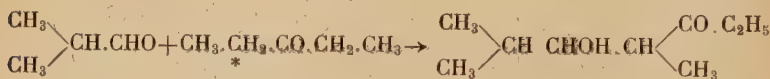
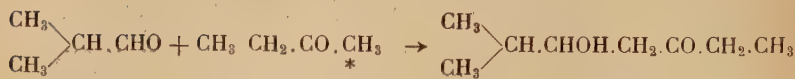
Cétols mixtes suivant la règle de Lieben généralisée.

TABLEAU II

*Cétols mixtes suivant la règle de condensation
des cétons de duplication.*



S'il s'agit d'un aldéhyde à chaîne droite la règle de Lieben doit être appliquée à la cétone.

Avec un aldéhyde à chaîne ramifiée en α la condensation obéit à la loi de cétolisation de duplication.

2° Effet stérique. — La dualité relevée dans les règles précédentes semble due à des phénomènes d'ordre stérique. Ce dernier facteur paraît jouer dans les réactions de condensation un rôle que nous proposons de mettre en évidence. Il est surtout important lorsque plusieurs arrangements électroniques sont possibles.

Malgré de nombreux travaux soulignant deux possibilités de réaction des cétones (43-44, 14) il n'y a que les résultats fournis par la méthode de Haller (substitution en α et α' par rapport au carbonyle, influence du radical alcoyle) qui présentent quelques analogies avec ceux relatifs aux condensations hydroxycarbonyliques.

Les remarquables travaux de Cornubert et de ses élèves (45) dans ce domaine montrent que l'alcoylation des cétones cycliques s'effectue généralement par le carbone le plus substitué; la réaction est rapide (une molécule en 3 heures).

a) La cétolisation mixte d'un aldéhyde à chaîne droite avec une cétone aliphatique met également en cause *le carbone α le plus substitué*. La réaction est rapide (nous avons donné antérieurement quelques indications sur la durée de ces condensations).

Les condensations mixtes des aldéhydes s'effectuent dans des conditions analogues. Il est possible d'étendre à tous ces corps ce qui a été dit avec juste raison pour les aldéhydes (46) : « La condensation conduit au composé *le plus substitué* » (Dolique).

Nous considérerons que ces réactions sont celles qui sont normalement attendues.

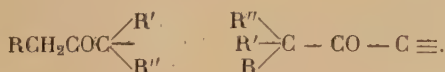
b) Lorsque la structure des corps à condenser se complique, l'énergie mise en jeu par la catalyse ne serait plus suffisante pour que ces réactions s'opèrent : la condensation conduit au corps *le moins substitué*.

Un effet stérique orienterait alors les réactions.

Cette hypothèse de l'empêchement stérique est en accord avec les constatations de J. Collonge (47). Cet auteur a montré : que « les cétones aliphatiques se condensent en cétols à condition qu'il existe au voisinage immédiat de la fonction CO au moins 3 atomes d'hydrogène indifféremment répartis » :



Cette règle signifie, en effet, qu'au delà de trois radicaux alcoyles fixés indifféremment en α du carbonyle l'encombrement stérique rend impossible toute duplication (1).



Cet empêchement stérique, comme il est à prévoir, est accompagné d'un ralentissement des vitesses de réaction des corps étudiés.

Les vitesses de réaction de duplication des cétones sont effectivement, comme nous l'avons montré, très inférieures à celles des aldéhydes. Il en est de même pour les condensations mixtes des cétones avec les aldéhydes ramifiés en α par rapport à celles des aldéhydes à chaîne droite.

Tous les composés hydroxycarbonyliques obtenus par ces réactions

(1) Par contre on peut condenser une molécule présentant un encombrement faible comme le formaldéhyde sur la diisopropylcétone qui ne possède que deux hydrogènes.

relèvent de condensations effectuées *par les carbones α les moins substitués*.

Aux règles énoncées dans le chapitre précédent on peut adjoindre le tableau suivant en ne considérant ces indications que comme des hypothèses de travail.

RÉACTIONS RAPIDES = (NORMALES). C le plus substitué.	$2RCHO \rightarrow$ aldol de duplication.	$RCOR' + nRCHO$ \rightarrow cétoles mixtes.
RÉACTIONS LENTES = (ANORMALES) Orientation stérique. C le moins substitué.	<div data-bbox="493 425 723 517" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;"> $RCHO + R'CHO$ \rightarrow aldols mixtes. </div> $2RCOR' \rightarrow$ cétoles de duplication.	$RCOR' + \text{iso } RCHO$ \rightarrow cétoles mixtes.

D'autres observations semblent confirmer le rôle important joué par le facteur structural moléculaire.

— Combs et Evans (48) ont montré par l'étude des vitesses de condensation du benzaldéhyde sur l'acétophénone que les substitutions dans l'acétophénone changent la valeur PZ de l'équation d'Arrhénius (Hinshelwood).

$$v = PZe^{-\frac{E}{RT}} \quad (1).$$

Or on sait que la constante P de nature complexe est cependant étroitement liée à l'empêchement stérique. Nous montrerons que si les vitesses de condensation de l'éthanal avec les premières méthylcétones sont sensiblement voisines, elles présentent une grande différence avec celle qui correspond à la cétolisation mixte de l'éthanal avec la méthylisopropylcétone.

— Nous avons souligné ailleurs l'importance de la structure des cétones (*loc. cit.*, 3) qui, avec le chlorure d'isopropylmagnésium, donne des réactions secondaires dont le rendement est fonction de leur degré de ramification.

— Si, par encombrement stérique, on évoque le volume des molécules et des groupements (Kehrman, 49) les aldéhydes aromatiques doivent se condenser comme les aldéhydes ramifiés. Cette supposition est vérifiée pour un grand nombre de ces aldéhydes (50) (2), qui se

(1) P : Facteur complexe lié à l'empêchement stérique.

Z : Fréquence des collisions.

E : Energie d'activation.

(2) Benzaldéhyde, 2-oxybenzaldéhyde, 4-oxybenzaldéhyde, 2-méthoxybenzal-

fixent sur la butanone-2 par le radical méthyle en milieu alcalin ; la pentanone-2 se condense également ainsi avec le benzaldéhyde (51).

Résumé. — La nécessité d'admettre un *paramètre d'orientation* des réactions hydroxycarbonyliques a été mise en évidence. Dans les condensations basiques c'est le facteur stérique qui oriente uniquement les réactions, ce qui a permis l'établissement de règles précises. Il faut remarquer que le paramètre d'orientation ne se confond pas toujours avec le facteur stérique dont la valeur, pour un corps donné, est d'ailleurs variable avec la nature du milieu (1).

CONCLUSIONS

Dans cette étude nous avons montré qu'il est possible d'admettre un mécanisme général des condensations hydroxycarbonyliques. Il se rattache, en grande partie, aux théories de la « catalyse acide-base ».

La discussion de la polarisation probable du carbonyle nous a permis de prévoir l'aptitude à la condensation.

Dans le cas où deux réactions de condensation sont possibles à partir des mêmes corps on a admis l'existence d'un paramètre d'orientation.

L'orientation des réactions dépendrait de l'action conjuguée d'un effet de catalyse (énolisation-polarisation) et d'un effet stérique.

La théorie proposée légitime l'existence des règles énoncées pour les phénomènes de β -hydroxycarbonylation *en milieu basique*.

Selon que l'on opère *en milieu acide ou basique* les condensations des aldéhydes et des cétones conduisent à des produits de structures différentes. Cette théorie de la β -hydroxycarbonylation appliquée aux réactions catalysées par un agent acide rend compte de ces phénomènes. Ces conceptions, relatives à un domaine qui déborde le cadre du présent travail, seront publiées ultérieurement. On peut cependant préciser dès maintenant qu'elles apportent des arguments en faveur des idées émises ici sur le mécanisme probable de condensation des composés carbonylés.

déhyde, 2, 4 dioxybenzaldéhyde, 2 oxy 4 méthoxybenzaldéhyde, 2 oxy 3 méthoxybenzaldéhyde, 4-oxy 3 méthoxybenzaldéhyde, 2 méthylbenzaldéhyde, cyclo-citral.

(1) Exemple : en milieu acide ces réactions évoluent parfois dans un sens différent de celui qu'imposerait l'empêchement stérique s'il agissait seul.

DEUXIÈME PARTIE

LA CÉTOLISATION MIXTE

INTRODUCTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE LA CÉTOLISATION MIXTE

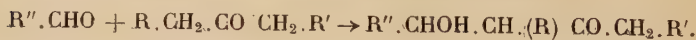
Au cours de ses premiers travaux de condensation mixte, Claisen (52), par action de l'éthanal sur l'acétone en présence d'un agent alcalin, obtint une cétone éthylénique. En opérant à la température ordinaire avec les alcalis étendus, il réussit ensuite à isoler l'hydroxycétone correspondante : la pentanolone 4.2.

Les préparations de cétols décrites ultérieurement sont restées très empiriques. Il ne semble exister qu'une seule étude systématique dans ce domaine, encore n'est-elle destinée qu'à comparer le pouvoir condensant de divers agents chimiques (53). Les produits de condensation obtenus alors à partir de l'acétone n'ont pas été analysés.

L'examen des différents mémoires de cétolisation nous a amené à préciser la nature des réactions parasites qui accompagnent souvent la cétolisation mixte et à grouper, en quelques types, les techniques utilisées (Bull. Soc. Chim., 1948. Condensation des aldéhydes et des cétones. 1^{er} mémoire).

Nous résumerons ici ce classement.

A. — RÉACTIONS POSSIBLES AU COURS D'UNE CÉTOLISATION MIXTE

1° *Condensation principale* (réaction réversible) :

Les réactions de condensation ultérieure du cétol, sa déshydratation ou sa coupure sont à éviter.

2° *Condensations secondaires*. — Il peut aussi se former les composés hydroxycarbonylés de duplication de l'aldéhyde et de la cétone.

Les aldols et les cétols de duplication ainsi formés ont généralement des comportements chimiques très voisins de celui du cétol mixte dont l'isolement se trouve ainsi très compliqué. Il faut donc par un choix judicieux des conditions opératoires, éviter leur formation.

B. — MODES DE CONDENSATION DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES

Nous avons abandonné les rudiments de classification qui reposent sur la distinction qualitative des vitesses réactionnelles (opérations lentes ou brutales).

Il nous a paru préférable de situer les condensations en tenant compte de la nature des produits obtenus d'une part, et de la concentration de l'agent condensant, d'autre part. Il ressort, en effet, des travaux de cétolisation (55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69), et nous en donnons une démonstration expérimentale et théorique, que ce dernier facteur est extrêmement important.

Nous proposons donc de distinguer trois types de condensation classés conventionnellement, comme suit :

1° *Condensations éthyléniques* (54). — Type Barbier-Bouveault (5) : — cétone et aldéhyde mélangés ; — quantité élevée de soude ; — aqueuse à 10 o/o.

2° *Condensations hydroxycarboxyliques*. — a) Type Powell (61) : — introduction ménagée de l'aldéhyde ; — faible concentration en catalyseur ; — milieu alcoolique.

b) Type Grignard-Dubien (68) : — milieu aqueux et éthéré ; — concentration élevée en catalyseur ; — introduction ménagée et progressive de l'aldéhyde.

Les schémas que nous donnons ont rarement été appliqués intégralement. C'est pourquoi il est impossible de situer, même qualitativement, l'importance des nombreux facteurs qui dominent la cétolisation mixte, en tentant le rapprochement d'un grand nombre de travaux.

L'étude de cette réaction pouvait seule nous fournir ces renseignements. Nous l'avons effectuée à partir de l'éthanal et du méthanal, aldéhydes que nous possédions mais dont l'emploi entraîne de grosses difficultés expérimentales.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES RÉACTIONS DE CÉTOLISATION MIXTE

On étudiera séparément les condensations de l'éthanal et du formaldéhyde avec les méthylcétones.

A. — RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DES CONDENSATIONS
ÉTHANAL-ACÉTONE ÉTHANAL-BUTANONE-2

Nous avons conservé dans tous nos essais la potasse comme agent condensant.

Condensations selon le procédé à extraction continue. — Avant d'adopter la technique que nous décrirons nous avons essayé quelques condensations par la méthode de Grignard et Dubien. En fait nous ne pûmes préparer la pentanolone-4-2 qu'avec un mauvais rendement. Voici les détails d'une opération.

Ether 150 g. Acétone 200 g. Eau 100 g. Potasse 12 g. Ethanal 150 g. dans 200 g. d'acétone. Poids de cétol obtenu 65 g. (18 o/o). Cétone éthylénique 90.

Un essai modifié (71) ne nous a donné que 16 o/o du cétol.

1^o TECHNIQUE DE LA CÉTOLISATION MIXTE ADOPTÉE POUR NOTRE ÉTUDE (TYPE POWELL). — La description détaillée est publiée par ailleurs (*Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 63. Condensation des aldéhydes et des cétones, 2^e mémoire), nous n'indiquerons ici que les grandes lignes de la cétolisation mixte.

La cétone est maintenue à une température constante dans un vase de Mariotte, agitée sur une secoueuse horizontale.

On ajoute l'agent condensant sous la forme d'une solution alcoolique de potasse. L'éthanal est introduit lentement à l'état de vapeur (21^o). La condensation terminée, la neutralisation est effectuée par l'acide oxalique (73). L'alcool et la cétone sont chassés à la pression ordinaire.

Le cétol est distillé sous vide. Une opération complète de cétolisation dure environ 5 à 6 heures.

2^o ÉTUDE DE LA RÉACTION DE CÉTOLISATION MIXTE. — Nous avons distingué l'influence :

- de la température,
- des variations du rapport molaire cétone-aldéhyde,
- de la teneur en catalyseur,
- de la dilution par un solvant inactif.

a) *Influence de la température sur les phénomènes de condensation.* — L'action de la température a été étudiée ici sur la condensation de l'éthanal et de l'acétone.



Les quantités de produits condensés et de pentanolone-4-2 varient différemment en fonction de la température.

Partie expérimentale. — Nous avons donc opéré dans un ballon muni d'un agitateur à joint de mercure et plongé dans un bain-marie.

On envoie directement l'éthanal gazeux dans le mélange réactionnel.

L'essai à 70° a été effectué en flacon de sûreté scellé à la cire.

Interprétation. — Le tableau I groupe quelques essais relatifs à la pentanolone-4-2, effectués avec une concentration en catalyseur comprise entre 0,65 o/o et 0,700 g. o/o. Ils montrent que le rendement en pentanolone-4-2, peu altéré jusqu'à 25°, décroît lorsque la température s'élève.

TABLEAU I

Essais n°	Acétone g.	Ethanal g.	Durée totale d'agitation	Température moyenne	Produits condensés g.	Pentano- lone-4-2 g.
1	290	43	1 h. 30	15°	82	55
2	290	44	1 h. 20	18°	85	48
3	290	44	1 h. 10	24°-25°	87	50
4	290	42	1 h. 20	45°	72	14
5	290	43	1 h. 45	70°	114	nul

La comparaison des poids de cétol et de produits condensés permet de se faire une idée des réactions secondaires.

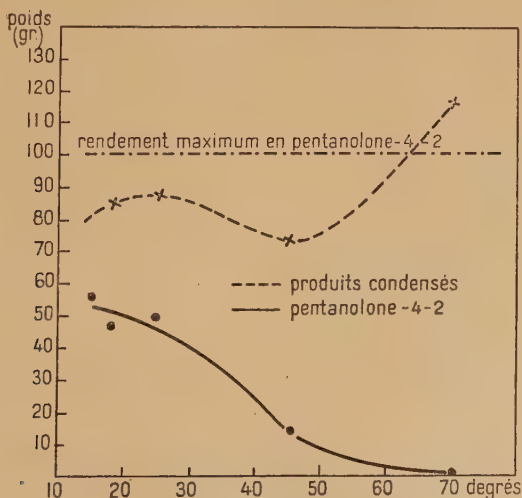


Fig 2.

TABLEAU II

Etude de la condensation de l'éthanal et de l'acétone. Variation du rapport $\frac{\text{cétone}}{\text{aldéhyde}}$.

Essais n°	Acétone g.	Durée totale d'agitation	Température réactionnelle	Ethanal	KOH alc. N cm ³	Pourcentage catalyseur. Début, fin d'opération	Poids maximum cétol prévisible	Concentration maxima du cétol	Rapport molaire acétone, éthanal	R o/o en cétol	R en g. de cétol
1	262	2 h. 30	13°	88	50	0,926 0,716	204	52,45	2,25	35,7	74
2	174	1 h. 25	13°-14°	44	35	0,970 0,795	102	41,1	3	41	41,8
3	174	1 h. 15	12°5	36	35	0,970 0,823	83	34,9	3,77	48	39,5
4	200	55 minutes	13°-14°	28,3	40	0,973 0,861	65,6	25,3	6	64	42
5	290	1 h. 15	14°	32	55	0,967 0,882	74	20,1	7	73	54
6	174	30 minutes	13°5	80	35	0,970 0,924	23,1	11,2	13,2	84	19,5

Le graphique laisse en effet supposer que, si la température croît, il y a condensation de l'éthanal sur le cétol d'où baisse du poids total des produits condensés (aldéhyde crotonique non compris). Il faut admettre, pour expliquer les valeurs de l'essai n° 5, la condensation de nouvelles molécules de cétone sur les produits condensés ou l'existence de composés phoroniques. Dans cette opération nous avons d'ailleurs constaté la formation d'une forte quantité d'eau, présence liée à celle de composés non saturés qui se polymérisent. Cette hypothèse expliquerait les difficultés rencontrées au cours d'une distillation qui n'a permis la séparation d'aucun composé défini.

b) *Influence du rapport molaire cétone-aldéhyde*, pour une concentration en catalyseur comprise entre 0,900 et 1 050 o/o. — Nous avons choisi pour nos essais une température comprise entre 12° et 17°. Les variations de rendement sont pratiquement insensibles pour de petits changements de température entre 15° et 20° ce qui rend les expériences parfaitement comparables. Divers essais identiques nous ont montré que l'ordre de grandeur de l'erreur sur le rendement est de 2 à 4 o/o.

Le tableau II (p. 430) résume les résultats relatifs à un certain nombre d'essais de condensation de l'éthanal avec l'acétone. Ces opérations ont été effectuées avec une concentration en catalyseur voisine de 0,970 g. o/o, valeur adoptée par analogie avec celles d'autres travaux de cétolisation précités.

Cette concentration varie du début à la fin de l'opération avec l'apport de l'éthanal, aussi donnons-nous également la concentration finale de catalyseur.

Que nous enseignent les résultats consignés dans ce tableau ?

TABLEAU III

Condensations effectuées avec l'éthanal et la butanone-2.
o/o moyen de catalyseur = 1,025.

Essais	Rapport molaire	Cétol g.	R o/o
1	2	26,5	23
2	3	41,7	46
3	5	46,5	62
4	9	47	82
5	12	32	85

Le rapport cétone|aldéhyde et le rendement de cétolisation croissent simultanément jusqu'à une certaine valeur du rapport à

partir de laquelle le pourcentage de cétol formé reste constant. Cette constatation est mise en évidence par la courbe I du graphique ci-dessous.

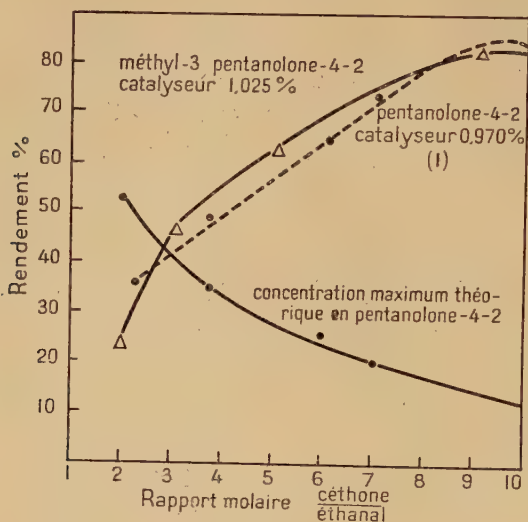


Fig. 3.

On ne peut, pour interpréter cette courbe, confondre ici comme pour certaines études de cinétique, le « rapport molaire » des poids de cétone et d'aldéhyde engagés, et le « rapport moléculaire » de ces composés en présence au cours de la réaction.

En effet l'aldéhyde et la cétone ne sont pas mélangées au départ mais l'éthanal est introduit progressivement.

Dans ces conditions le rapport moléculaire est indépendant du rapport molaire et les valeurs de ce dernier devraient peu influencer sur les rendements de cétole.

On s'attendrait donc à voir s'élever très rapidement la courbe des rendements jusqu'à un certain palier, puisque la réaction est réversible.

En fait la courbe I obtenue montre qu'il n'en est rien. Nous avons été ainsi amené à supposer l'existence d'une ou de plusieurs autres réactions importantes qui, pour les faibles valeurs du rapport molaire, engagerait une fraction de cétole et diminuerait ainsi le rendement apparent.

Il ne s'agit pas, en fait, d'une réaction précise mais de phénomènes de condensation plus avancés que ceux de cétole.

De quels facteurs dépendent ces réactions secondaires qui limitent les rendements effectifs de cétole ?

Concentration du cétol formé. — Elle est très importante. On peut dire qu'à une forte concentration en cétol, toutes choses égales par ailleurs, il correspond plus de condensations supérieures qu'à des concentrations cétoïques moins élevées. Nous avons pu mettre ce fait en évidence en rapprochant sur un même graphique (fig. 3) la courbe des rendements et celle des concentrations maxima théoriques du cétol dans le milieu.

Pourcentage de catalyseur. — Les réactions secondaires dépendent, pour une concentration donnée du cétol, et de celle du catalyseur car, en définitive, elles sont fonction de la probabilité de rencontre du cétol, de l'éthanal et du catalyseur.

Ces interprétations et hypothèses nous ont amené à de nouveaux essais dans lesquels nous avons spécialement fait varier les concentrations du catalyseur et du cétol dans le milieu.

Ainsi qu'on pouvait l'espérer des améliorations très nettes des rendements de cétoïlisation sont possibles.

c) *Influence de la concentration du catalyseur.* — On ne précise pas dans la littérature chimique les pourcentages employés de catalyseurs. En les calculant à partir des données de différents auteurs nous avons trouvé que dans les condensations type Grignard-Dubien ils sont voisins de 2,8 o/o en poids; alors que dans celles du type Powell ils descendent jusqu'à 0,950 o/o.

Nous donnons ici deux séries de résultats d'expériences effectuées dans ces dernières conditions au cours de recherches préliminaires.

On introduit la même quantité de catalyseur dans les essais 2 et 4 par une solution polynormale et dans les essais 1 et 3 par une solution normale, ceci dans le but de comparer les effets de dilution.

TABLEAU IV

N°	o/o de catalyseur cm ³	Poids de catalyseur g.	R o/o en cétoïl	N°	o/o de catalyseur cm ³	Poids de catalyseur g.	R o/o en cétoïl
1	100 cm ³ N	1,25 1,16	74	3	150 cm ³ N	1,75 1,60	75
2	50 cm ³ 2N	1,38 1,25	60	4	50 cm ³ 3N	2,08 1,75	54

On voit que les variations de rendement paraissent trop importantes pour être attribuées à la seule introduction de 50 à 100 cm³

d'un solvant neutre. Elles laissent supposer un effet du catalyseur dont nous fixerons l'importance.

L'influence du catalyseur sur la réaction de cétolisation mixte a été étudiée pour des concentrations variant de 0,150 à 2,8 g. pour 100 g. du mélange. Pour tous les essais on a pris 360 g. de butanone-2 et 44 g. d'éthanal (rapport molaire 5).

Afin d'éviter la formation d'aldol les opérations ont dû être conduites plus lentement que celles décrites jusqu'ici. Nous avons vu en effet que les vitesses d'énolisation et de cétolisation sont étroitement liées.

Dans le tableau ci-dessous qui groupe un certain nombre de résultats, les quelques valeurs apparemment anormales sont celles relatives à des opérations au cours desquelles l'éthanal, à certains moments, a été introduit trop vite. Pour remédier à cet inconvénient nous avons ultérieurement modifié notre technique en ce sens que nous n'avons plus utilisé que de faibles quantités de paraldehyde que nous faisons descendre dans le ballon à dépolymérisation à raison de 12 g. toutes les demi-heures. A cet effet nous avons fixé au sommet de la colonne une ampoule à brome graduée que nous remplissons d'aldéhyde (para). L'agitation totale durait de 2 h. 20 à 2 h. 30, elle aurait d'ailleurs pu être réduite.

Il ressort du tableau : *qu'à de très faibles dilutions du catalyseur la cétolisation s'opère dans de bonnes conditions sans être gênée par des condensations supérieures.*

Il n'y a que quelques grammes de résidu dans ces opérations. Leur durée peut être diminuée, comme nous le verrons plus loin.

Le graphique (4) montre que le rendement décroît linéairement avec la concentration en catalyseur.

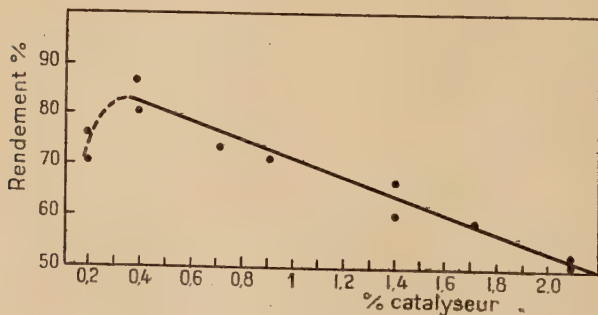


Fig. 4.

TABLEAU V

Essais n°	Solution alcoolique de potasse cm ³	Poids de cétol obtenu g.	o/o de catalyseur g.	Rendement o/o en cétol
1	10 N	81	0,150	71,25
2	10 N	86	0,150	77,25
3	25 N	93	0,370	80,1
4	25 N	99	0,370	87,25
5	50 N	76	0,700	65,4
6	50 N	86	0,700	74,4
7	75 N	86	1,00	74
8	75 N	84	1,00	72,4
9	50 2N	70	1,4	60
10	50 2N	78	1,4	67
11	50 3N	62	2,1	53,4
12	50 3N	68	2,1	50
13	50 4N	54	2,8	46

Dans l'essai n° 1 la fixation est lente ; il a fallu 3 heures sans que nous ayons pu terminer.

d) *Détermination des conditions optima de cétolisation mixte.* — L'étude précédente permettait de reprendre celle de l'influence du rapport cétone-aldéhyde avec l'espoir d'obtenir pour les premières valeurs de ce rapport de meilleurs rendements. C'est ce que l'expérience vérifie.

Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau VI. Dans le tableau VII nous donnons quelques valeurs pour des cétolisations relatives à l'acétone.

On a introduit une modification technique : au lieu de prendre de la potasse alcoolique normale on prend une solution 3N. Alors que dans les opérations primitives on récupérerait un azéotrope acétone-alcool très difficile à détruire il suffit, en opérant ainsi, de séparer les 50 premiers centimètres cubes de cétone ou de laver au chlorure de calcium concentré.

TABLEAU VI

Essais	Acé- tone	Etha- nal	Concen- tration potasse	Durée d'addi- tion CH ₃ CHO	T°	R molaire	R o/o cétol	Poids cétol	Fractions supé- rieures
1	812	88	0,360	3 h. 10	15°	7	80	165	35
2	812	88	0,360	2 h. 30	15°	7	83	170	—
3	812	88	0,360	6 h.	14°	7	61	125	53

TABLEAU VII

*Condensation de la butanone-2 avec l'éthanal, 0/0 de catalyseur : 0,360.
Variation du rapport molaire cétoné-éthanal.*

Essais	Butanone-2	Ethanal g.	Potasse méthyl alcoolique 3N cm ³	Durée d'addition de l'éthanal	Température réactionnelle	Durée totale d'agitation	Rapport molaire cé-toné- éthanal	Rendement en céton o/o	Rendement en céton g.
1	144	44	3	3 h. 10	15°	3 h. 30	2	49,1	57
2	216	44	4,6	2 h. 30	15°	2 h. 30	3	73	85
3	288	44	6,5	2 h.	15°	2 h. 30	4	67	78
4	288	44	6,5	2 h.	16°	2 h. 30	4	73	85
5	360	44	8	1 h. 50	15°	2 h. 20	5	74	86
6	360	44	8	2 h.	14°	2 h. 15	5	78	90
7	432	44	9,2	2 h.	15°	2 h. 25	6	86	100
8	504	43	10,8	2 h. 05	15°	2 h. 20	7	81	94
9	504	44	10,8	1 h. 50	15°	2 h. 10	7	87	102

Dans les expériences nos 11-12-13 (tableau V) et n° 1 (tableau VII) la concentration relative catalyseur-cétol entraîne une baisse de rendement en céto. L'accroissement de ce dernier lorsqu'on passe de l'essai n° 5 aux suivants nos 7-8-9 (tableau VII) s'explique par la dilution du céto, c'est-à-dire par la décroissance de cette concentration relative.

Le graphique ci-dessous met en évidence une différence très nette entre les courbes de rendement de méthyl-3 pentanolone pour différentes concentrations.

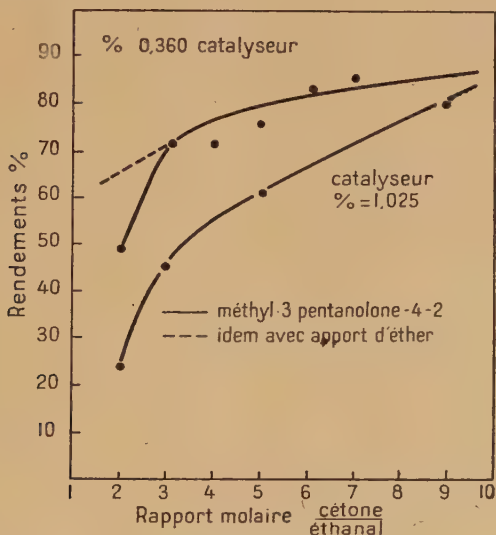


Fig. 5.

Il apparaît qu'on peut espérer un rendement de condensation satisfaisant à partir de la valeur 3 du rapport molaire.

Pouvait-on améliorer ce rendement pour un rapport molaire inférieur à 3 et comment ?

Ce problème, indépendamment de son aspect théorique revêt une importance particulière lorsque la céto ou l'aldéhyde est un produit rare.

e) *Dilution par un solvant inactif* ⁽¹⁾. — En gardant le même rapport molaire, nous avons diminué la concentration du céto en

(¹) L'éther constitue dans le procédé Grignard Dubien un solvant actif puisqu'il sert à l'extraction continue du céto qui se forme. Ici le solvant ne joue que par effet de dilution.

nous ramenant, par apport d'éther ordinaire aux conditions de l'étude relative à l'influence de la concentration du catalyseur.

Le poids total de la cétone et de l'éther correspond à celui de la cétone seule dans les essais du tableau (VII).

Les expériences étant conduites de la même manière, nous ne donnerons que les rendements en les comparant à ceux qui correspondent à des opérations ordinaires (concentrations différentes du catalyseur).

TABLEAU VIII

Rapport molaire cétone éthanal	Dilution par l'éther rapport en poids = 5 o/o catalyseur 0,360	o/o catalyseur 1,020 sans diluant	o/o catalyseur 0,360 sans diluant
1	33	—	
2	67	23	49
3	73	46	73
4	71		71
5			78

Un solvant inactif favorise les cétoisations effectuées avec de faibles rapports molaires. Dans le cas d'une influence favorable simultanée du catalyseur (o/o) et de la dilution le rendement passe de 23 o/o à 67 o/o.

CONCLUSION

L'étude de la réaction de cétoisation mixte à partir de l'éthanal nous a permis de proposer une technique satisfaisante pour la préparation des cétoles.

Il a été montré en particulier que le pourcentage du catalyseur dans le milieu joue un rôle plus important que celui du rapport molaire cétone-aldéhyde. Les actions particulières de ces facteurs ont été précisées.

B. — RECHERCHES SUR LA CONDENSATION MIXTE DU MÉTHANAL

La bibliographie relative aux condensations du méthanal avec les aldéhydes et les cétones est assez décevante. Le pouvoir condensant élevé de cet aldéhyde rend difficile la préparation d'un cétole. La condensation est toujours très avancée, parfois elle est accompagnée de la réduction du carbonyle restant (75). Bien souvent les corps isolés sont des polyols (76) (77) (79) (81).

Dans nos premiers essais de préparation de la butanolone-1-3, produit de condensation modérée de l'acétone avec le formaldéhyde, nous avons cherché à suivre d'abord puis à modifier ensuite les directives imprécises d'un brevet de la Compagnie Baeyer (80).

Cette technique fut abandonnée, nous résumerons donc nos essais.

Toutes les expériences furent effectuées sur de faibles quantités de matières premières (750 g. d'acétone, 250 g. formol 40 o/o). L'isolement du cétol formé était particulièrement délicat. Le fractionnement sous vide entraînait une décomposition intense, le vide était instable. Nous distillons cependant, pour chaque opération, environ 25 o/o des produits condensés ($E_{b_{39-50}} : 70/110$) jusqu'au moment où une mousse blanchâtre envahissait le ballon. Le distillat était constitué alors par de l'acétone, du formaldéhyde, des produits vinyliques et de la butanolone 1-3. Le liquide contenu dans le ballon se prenait en une masse rouge clair, parfois jaune clair, qui représentait la majeure partie des produits condensés.

Nous avons supposé que dans ces opérations les difficultés rencontrées provenaient soit de l'emploi d'un agent condensant trop actif, soit d'une neutralisation mal conduite, aussi dans deux séries d'essais avons-nous :

— diminué la quantité relative de carbonate de potasse et la durée de l'opération,

— remplacé l'acide chlorhydrique d'abord par l'acide sulfurique étendu puis par l'acide oxalique solide.

Malgré toutes nos tentatives nous obtenions toujours des quantités importantes de résines, ce qui nous fit supposer une action résinifiante des sels formés dans la neutralisation (KCl , SO_4K_2 , $C_2O_4K_2$) ; sels qu'il est difficile d'éliminer complètement.

Une technique que nous conseilla M. le professeur Décombe n'apporta, dans nos essais, qu'une amélioration insuffisante.

« Après neutralisation et élimination du sel formé on chasse l'acétone et l'eau aux trois quarts et on favorise par un refroidissement prolongé le dépôt du sel qui reste en solution. »

Nous suivions nos préparations en examinant pour chaque opération les fractions cétoïques dans l'infra-rouge (région 0,8-1,2 μ). Cette analyse sensible nous montra que, dans tous les cas, le cétol obtenu présentait des bandes caractéristiques des doubles liaisons vinyliques, difficiles à mettre en évidence autrement puisque les agents chimiques spécifiques de ces liaisons les provoquent en déshydratant les cétoles. Un spectre de contrôle est donné ici (courbe 6) (Pour l'interprétation et les techniques infra-rouges se reporter à la dernière partie de ce mémoire).

Nous avons ainsi été amené à poursuivre ces recherches relatives à la cétoleisation formolique avec une autre cétone, la butanone-2, corps préférable à l'acétone car le système « *acétone + formaldéhyde* »

peut être considéré comme un potentiel de résines (Carleton Ellis : *Résines synthétiques et plastifiants*).

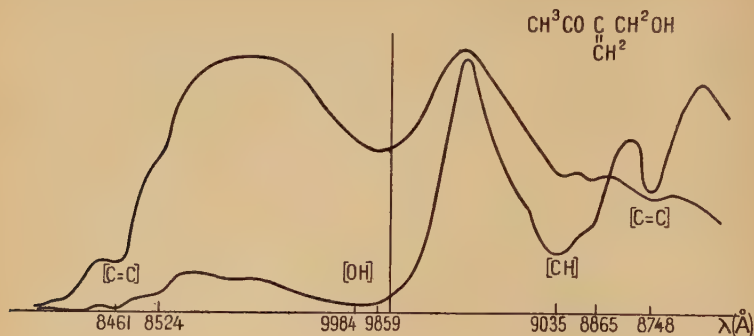
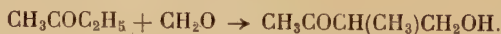


Fig. 6.

Condensation avec la butanone-2.



Les réactions secondaires qui accompagnent cette réaction et rendent malaisée la conduite de la cétolisation sont dans ce cas moins nombreuses que celles de la butanone-1-3.

- I) $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
- II) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}.$
- III) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}.$

En particulier la réaction de déshydratation (II) du cétodiol ne peut avoir lieu. Par ailleurs la stabilité de la méthyl-2 butanolone-1-3 est plus grande que celle de la butanolone-1-3.

a) *Préparation de la méthyl-2 butanolone-1-3 en milieu aqueux.* — Morgan et Holmes (76) prennent un excès de formaldéhyde. Le rapport cétone-aldéhyde est égal à 0,5. On emploie 2 o/o d'alcali.

Opération type : butanone-2 : 108 g. ; méthanal (solution aqueuse 35 o/o) : 250 g. ; soude 2N : 25 cm³.

La température monte très rapidement. On la maintient à 50°.

Neutralisation : il faut employer la moitié de l'acide sulfurique théoriquement nécessaire, une partie de la soude étant neutralisée au cours de l'opération.

Distillation à pression ordinaire : l'acétone est chassée, le liquide restant se sépare en deux couches : la couche aqueuse pèse 108 g., l'autre 102 g.

Distillation sous vide : les couches sont distillées séparément. Les produits obtenus sont réunis et dans une seconde distillation on obtient :

Fraction I : $Eb_{12} = 70^{\circ}-90^{\circ}$: 25 g. — Fraction II : $Eb_{12} = 90^{\circ}-95^{\circ}$: 8 g. de cétol mélangé à de l'acétone et du formaldéhyde qui se sont formés par décomposition. — Fraction III : on sépare quelques grammes de la cétone-diol, mais la distillation est délicate, il y a décomposition. Il reste dans le ballon à distiller 55 g. d'une résine qui se solidifie après coulée sur une plaque de verre. Cette résine est légèrement soluble dans SO_4H_2 étendu, elle est d'un beau jaune clair transparent et peut se mouler.

Désirant préparer plus particulièrement les cétoles, nous avons abandonné ces proportions qui conduisent à des produits de condensation supérieurs et nous avons augmenté le rapport molaire cétone-aldéhyde, le faisant passer de la valeur 0,5 à 2.

Opération type : butanone-2 : 144 g. ; méthanal (30 o/o) : 100 g. ; soude 2N : 25 cm³.

Neutralisation par l'acide acétique.

Résultats. — Fraction I : 15 g. — Fraction II : méthyl-2 butanolone-1-3 : 20 g. — Fraction III : cétone-diol : 5 g.

Il se forme peu de résidus visqueux, peu de résines.

L'eau en quantité réduite nous gêne relativement moins qu'avec le rapport molaire précédent.

La préparation de ce cétole ne nous procurait toujours pas de méthode simple fournissant de bons rendements de cétole mixte, aussi avons-nous cherché une autre technique.

b) *Préparation de la méthyl-2 butanolone-1-3 en milieu alcoolique*. — L. A. German (82) a préparé la butanolone-1-3 en faisant agir, sur l'acétone rigoureusement anhydre, une solution alcoolique de formaldéhyde préparée avec des soins particuliers.

Nous avons simplifié cette méthode qui ne comporte aucune opération d'extraction et pour laquelle l'élimination des sels en solution organique est chose aisée.

Préparation de la solution alcoolique de méthanal. — On met dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant ascendant puisant 350 g. d'alcool absolu. On évite les surpressions en mettant l'appareil en communication avec l'extérieur par un tube, qui, traversant le bouchon placé à la partie supérieure du réfrigérant, va déboucher dans une solution acétique d'aniline. On introduit le méthanal à l'état gazeux (obtenu par dépolymérisation du trioxyméthylène) par une tubulure de 1 cm. au moins de diamètre de manière à ce que le trioxyméthylène ne l'obstrue pas. On chauffe le ballon contenant le trioxyméthylène de façon qu'il ne se dégage pas de bulles dans la solution d'aniline. Afin que le méthanal se dissolve rapidement dans

l'alcool on chauffe celui-ci vers 60° en plaçant un bain-marie sous le ballon.

On décompose 150 g. de trioxyméthylène en 4 heures.

Condensation type : butanone-2 : 144 g. ; méthanal (solution alcoolique 30 o/o) : 100 g. ; carbonate de potasse anhydre : 3 g. ; rapport molaire : 2 ; température réactionnelle : 22° ; agitation : 12 heures.

Neutralisation : le carbonate de potasse non dissous est séparé au bûchner avant la neutralisation par l'acide acétique.

Résultats. — Fraction cétoïque : 38 g. (fractionnement : 32 g.). — Fraction cétone-diol : 11 g. (fractionnement : 10 g.). On n'obtient que 7 g. de produits de condensation supérieure.

Il faut noter que cette technique, conduisant à un meilleur rendement, présente également l'avantage de ne pas entraîner de décomposition au cours de la distillation et d'éliminer pratiquement la formation de résines.

Ces résultats permettent de supposer, pour les essais précédents effectués en milieu aqueux, une action particulière de l'eau qui entraîne la décomposition du β -cétol soit par action directe, soit en maintenant en dissolution les sels résultant de la neutralisation (sels moins solubles en milieu alcoolique).

En résumé le temps nécessaire pour préparer une solution alcoolique de formaldéhyde ne constitue qu'un retard apparent que la marche aisée et sûre des opérations ultérieures permet de compenser.

Dans le paragraphe qui suit nous utiliserons cette technique pour la préparation de quelques β -cétols primaires.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES β -CÉTOLS

Dans ce chapitre on distinguera d'une part les cétolisations mixtes faisant appel au méthanal (cétols fonction alcool primaire) et d'autre part celles relatives aux aldéhydes aliphatiques supérieurs (cétols fonction alcool secondaire).

A. — β CÉTOLS PRIMAIRES

L'action du méthanal à l'état de formol sur les cétones aliphatiques a suscité peu de travaux.

Dans ce paragraphe nous exposons quelques résultats nouveaux

relatifs à des condensations de ce type, effectuées, il est vrai, avec du méthanal en solution alcoolique.

La condensation du méthanal avec différentes méthylcétones nous a permis d'isoler des produits que nous avons reconnu être, le cas de la pinacoline mis à part, des β -cétols primaires.

Dans chaque opération nous n'avons isolé qu'un seul produit dont nous avons déterminé la nature cétolique par voie chimique et infrarouge.

Nous avons déterminé la structure des cétons ainsi obtenus afin d'élargir les bases expérimentales de la règle de cétonisation mixte.

Détermination de structure des β -cétons. — Ces corps nous ont donné, par déshydratation, des cétones vinyliques que nous avons hydrogénées catalytiquement en présence de nickel de Raney. Le problème se ramenait ainsi à caractériser des cétones saturées, ceci à partir de dérivés cristallisés définis.

En outre si la condensation s'effectue, pour une méthylcétone, par le groupement méthyle la cétone saturée obtenue ainsi est également une méthylcétone. Dans l'autre cas, cétonisation par le carbone méthylénique, on aboutit à une éthylcétone.

Il est dès lors commode de faire appel à la réaction analytique caractéristique des méthylcétones, l'hypodite de soude.

Une méthode d'identification spectrale des cétones vinyliques dans le proche infra rouge nous paraissait devoir être plus rapide. Il fallait préparer par une autre méthode ces derniers composés. Nous essayâmes d'en réaliser la synthèse par transposition de certains alcools tertiaires acétyléniques préparés dans ce but mais nos essais ne nous donnèrent pas satisfaction (partie résumée).

1° MÉTHYLPROPYLCÉTONE. — a) *Préparation.* — Cette cétone a été en grande partie préparée à partir des huiles résiduelles de la distillation du bois, après une purification convenable.

b) *Condensation.*



Trois moles de méthylpropylcétone (258 g.) sont mélangées à 120 g. d'une solution alcoolique de méthanal à 30 o/o (1 mole). On introduit 4 g. de carbonate de potasse anhydre et on place le flacon réactionnel sur un agitateur rotatif durant 22 à 24 heures.

Après agitation, on filtre tout d'abord pour séparer le carbonate de potasse non dissous, puis dans le filtrat légèrement jaune on introduit 1 à 2 g. d'acide oxalique. L'oxalate de potasse formé est séparé par filtration; l'alcool et une partie de la cétone sont chassés à la pression ordinaire.

Après refroidissement il est généralement possible de séparer de

nouveau de l'oxalate de potasse qui était resté dissous dans le milieu alcoolique.

Le liquide restant est distillé sous vide poussé et en chauffant rapidement jusqu'au moment où on atteint le palier correspondant au cétol : avec les produits des condensations du méthanal il faut en effet éviter de laisser s'amorcer une décomposition.

Au cours d'un premier fractionnement nous avons séparé, après avoir chassé la méthylpropylcétone restante :

Fraction I : $Eb_{15} = 70^{\circ}-90^{\circ}$: 6 g., produit incolore, assez mobile. —

Fraction II : $Eb_{16} = 96^{\circ}-103^{\circ}$: 51 g. — Résidu : 4-5 g.

La fraction II rectifiée passe incolore presque intégralement entre 100° et 102° sous 16 mm. Elle constitue le β -cétol attendu que l'on obtient ainsi avec un rendement voisin de 45 o/o.

Constantes du cétol $C_6H_{12}O_2$:

$n_{14} = 1,4377$; $d_{11,5}^{14,5} = 0,979$. — *Anal.* : Calc. o/o : C, 62,05 ; H, 10,3. — Tr. : C, 72,12 ; H, 10,2.

Remarques. — Nous avons constaté au cours de plusieurs expériences effectuées dans des conditions identiques que du formaldéhyde se dégageait quand on commençait à chasser l'alcool ; il apparaissait parfois un précipité blanc dans le flacon récepteur, précipité qui séché dégage du méthanal par chauffage.

Nous avons attribué cette décomposition au fait qu'il est difficile de conduire la neutralisation avec précision, car il n'y a pas ici de changement de teinte analogue à celui signalé à propos des cétolisations avec l'éthanal.

L'expérience nous a montré que, lorsque la décomposition s'amorce, on ne retire pas de cétol. Aussi, lors d'une opération qui paraissait compromise, avons-nous essayé de neutraliser le milieu par du bicarbonate de soude. Mais cet essai n'arrêta pas la décomposition.

En fait il faut une certaine habitude de la neutralisation pour pouvoir continuer les opérations en milieu neutre et sans sel minéral dissous.

De telles difficultés relatives à la décomposition des produits formés sont signalées dans les mémoires publiés sur des condensations de ce genre. Peut-être est-ce la raison pour laquelle nous n'avons pu reproduire certaines expériences signalées dans la littérature chimique ?

Il nous est arrivé d'obtenir, pour certaines opérations, des fractions très différentes. A titre d'exemple nous donnons les résultats d'une expérience conduite de la même manière que celle décrite plus haut, mais qui nous a procuré une quantité importante de produits supérieurs.

Pentanone-2 : 258 g.; méthanal (sol. alc. 30 o/o) : 100 g.; carbonate de potasse prolabo : 3 g.; agitation : 56 h.

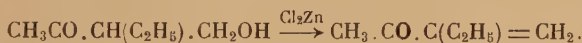
Poids de produit condensé : 145 g.

Distillation :

Fraction I : 6 g. : 6 g. — Fraction II : $Eb_{15} = 95^{\circ}-103^{\circ}$: 47 g. — Fraction III : $Eb_{15} = 105^{\circ}-150^{\circ}$: 40 g. — Fraction IV : $Eb_{15} = 150^{\circ}$: 12 g. — Fraction V : $Eb_{10} = 155^{\circ}$: 22 g.

Il semble que la formation de produits supérieurs dépend du catalyseur mais aussi de la durée de l'opération. J. Décombe (84) a ainsi obtenu des cétones-glycols.

c) *Déshydratation :*



La méthode à l'acide oxalique (*loc. cit.*, 73) ne nous a pas donné satisfaction. Nous avons suivi les indications d'un brevet relatif à la déshydratation de la méthyl-2 butanolone-1-3.

Méthyl-2 butanolone-1-3. — On ajoute 4 g. de chlorure de zinc à 20 g. de ce cétole placé dans un ballon à distiller, qu'on chauffe presque de suite. Le liquide devient noir et on entend des grésillements. Il passe par entraînement un mélange eau-cétone vinylique entre 70° et 80° . Le mélange eau-cétone est soigneusement séché sur du carbonate de potasse anhydre. On obtient ainsi 10 g. de cétone vinylique, le rendement est abaissé par dissociation du cétole.

La cétone vinylique ($Eb = 76^{\circ}$) est un liquide mobile, insoluble dans l'eau, irritant, lacrymogène et toxique.

Ethyl-2 butanolone-1-3. — 20 g. de ce cétole ont été déshydratés de la même manière. La majeure partie du distillat passe à la pression ordinaire entre 95° et 100° . L'éthyl-2 buténone-1-3 distille entre 114° et 117° (majeure partie : 116°). Ses propriétés sont voisines de celles de la précédente cétone vinylique, mais elle est plus toxique.

Nous n'avons pu reproduire cette cétone, au cours d'essais de déshydratation du méthyl-3 pentynol-1-3.

d) *Hydrogénation catalytique.* — Nous avons hydrogéné sur une même secoueuse et en parallèle ces deux cétones vinyliques. On met dans une fiole à hydrogéner 0,1 mole de méthyl-2 buténone-1-3, 10 g. de nickel de Raney activé par 0,1 g. de Pt, 150 cm³ d'alcool éthylique à 96° , 0,1 cm³ de soude ION. Une hydrogénation identique est effectuée avec 0,1 mole d'éthyl-2 buténone-1-3.

Voici les résultats de ces hydrogénations :

	1 min.	3 min.	5 min.	10 min. (hydr. fixé)
$CH_3.CO.C(CH_3)=CH_2.$	260 cm ³	760 cm ³	1510 cm ³	2125 cm ³
$CH_3.CO.C(C_2H_5)=CH_2.$	270 cm ³	900 cm ³	1640 cm ³	2190 cm ³

La cétone saturée obtenue à partir de la cétone vinylique dérivant du β -cétol primaire formé par condensation du méthanal avec la méthylpropylcétone, distille entre 113° et 116° .

Réaction positive de l'iodoforme. Semicarbazone : P. F. = 94° .

C'est donc la méthylisobutylcétone secondaire ($E_{b_{732}} = 114^{\circ}-117^{\circ}$; semicarb. = $94^{\circ}-95^{\circ}$).

On en conclut que le méthanal s'est condensé sur le groupe méthylénique de la méthylpropylcétone.

2° MÉTHYLISOPROPYLCÉTONE. — La condensation de cette cétone avec le méthanal a été effectuée par J. Décombe (*loc. cit.*, 84), elle conduit à la diméthyl-2-2 butanole-1-3. Ce cétol présentait un intérêt particulier pour notre étude infra-rouge, aussi avons-nous tenté cette condensation en milieu alcoolique.

Nous avons préparé la méthylisopropylcétone — dont nous avons besoin par ailleurs — de deux manières différentes. La dernière en particulier a retenu notre attention car elle était très voisine de l'étude sur les β -cétols de duplication que nous poursuivions indépendamment de ce travail.

Méthode de J. Colonge (47).

Acétone \rightarrow alcool amylique tertiaire \rightarrow méthyl-2 dibromo-2-3 butane
 \rightarrow méthylisopropylcétone.

La bromuration est une opération pénible, et la saponification du dérivé bromé en cétone ne s'effectue qu'en présence d'un émulsionnant (Gardinol R). Elle est extrêmement lente. Les rendements sont de 55 o/o à partir de l'alcool amylique tertiaire, et 40 o/o à partir de l'acétone.

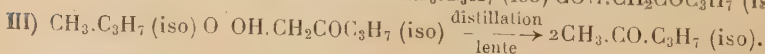
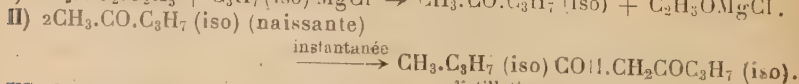
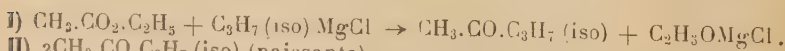
Nous avons cherché une préparation moins laborieuse.

Procédé Ivanoff et Spassoff (86). — Ces auteurs ont montré que dans l'action de C_3H_7 iso $MgCl$ sur l'acétate d'éthyle, il se forme de la méthylisopropylcétone.

Au point de vue théorique cette réaction anormale de Grignard est différente de celle du chlorure d'acétyle (Vavon et Décombe, 85) inutilisable pour préparer la méthylisopropylcétone.

On n'empêche pas ici, par un artifice opératoire, la formation d'alcool tertiaire mais la cétone obtenue est soustraite à l'action ultérieure du réactif organomagnésien. Elle est en effet condensée sur elle-même en un cétol de duplication.

Par distillation lente, ce cétol, en se décomposant, régénère la méthylisopropylcétone. On a :



Ivanoff et Spassoff ont mis en évidence ces réactions à partir de faibles quantités.

Nous avons à travailler sur des quantités plus importantes (2 moles acétate d'éthyle) puisque nous désirions préparer ainsi la méthylisopropylcétone. Un certain nombre d'essais effectués selon les indications des auteurs ne donnèrent pas satisfaction.

Un exemple type est donné dans le tableau qui suit.

Fractions	Eb	Quantités g.	Rendements o/o
Produits inférieurs	$< 90^\circ$	15	17
Méthyl-isopropylcétone	$90^\circ < 0 < 95^\circ$	37	43
Produits supérieurs	$> 95^\circ$	33	38

Les principales difficultés rencontrées eurent trait à la réaction de cétolisation (II) qui s'accompagne de condensations supérieures et à la réaction (III) qui ne régénère qu'une partie de la cétone.

Nous avons remédié à ces inconvénients en faisant tomber le chlorure d'isopropylmagnésium dans l'acétate d'éthyle, ce qui évite la formation de fractions de queue. La valeur 2 du rapport acétate, magnésien est préférée à celle proposée par Ivanoff et Spassoff.

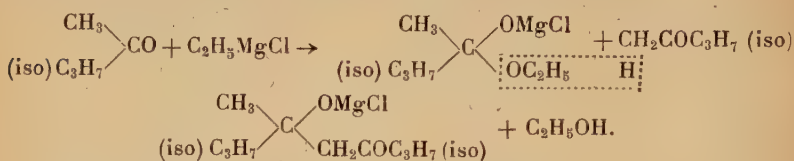
Par ailleurs nous avons diminué la durée du processus opératoire d'extraction.

On hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique à 10 o/o, on extrait à l'éther, sèche au sulfate de magnésie et chasse l'éther en l'ayant agité avec un peu de carbonate de potasse, pour qu'il soit de préférence basique. Deux exemples suivent :

C_3H_7 iso MgCl	$CH_3CO_2C_2H_5$	Fractions inférieures g.	Méthyl-iso-propyl-cétone g.	Cétol o/o g.	Fractions supérieures g.
1,5 mole 2 moles	1 mole 1 mole	14 16	4,5 5	69 60 65 56	7 9

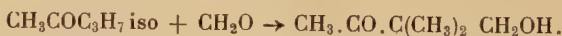
La dissociation du cétole en cétone est favorisée par une distillation (3 heures par mole) en milieu alcoolique étendu et basique. La cétone (Eb = $85^\circ-93^\circ$) est séparée facilement de l'alcool par introduction d'eau et séchée après décantation sur le sulfate de magnésie anhydre.

Point de vue théorique. — Ivanoff et Spassoff ont considéré que la condensation cétoleque (équation II) était provoquée par l'alcoolate magnésien C_2H_5OMgCl formé dans la première équation.



Cette hypothèse serait vérifiée si on obtenait un meilleur rendement de cétylisation avec un éther-sel qui libère un alcoolate magnésien dont les propriétés sont plus condensatrices. Un travail de Y. Barnaud (87) qui a eu l'idée de faire réagir le chlorure d'isopropylmagnésium avec l'acétate de butyle ($\rightarrow C_4H_9OMgCl$) et l'acétate d'amyle ($\rightarrow C_5H_{11}OMgCl$) montre que l'interprétation d'Ivanoff et Spassoff ne paraît pas devoir être retenue. Ces conclusions sont à rapprocher de celles que nous avons dégagées d'un travail relatif à la condensation des cétones par les magnésiens et dans lesquelles nous avons attribué à $C_3H_7(\text{iso})MgCl$ un pouvoir condensant particulier (3). En réalité il existe plusieurs réactions secondaires dont nous ferons état ultérieurement.

b) *Condensation :*

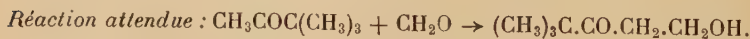


On agite durant 8 jours (*loc. cit.*, 84) un mélange de 258 g. de méthylisopropylcétone, 100 g. de méthanal (sol. alc. 30 o/o) et 4 g. de carbonate de potasse. Après neutralisation l'alcool et la cétone en excès sont chassés sous vide, car le cétyl se décompose légèrement par chauffage.

Ce cétyl primaire [$Eb_{15} = 85^\circ$] se décompose si on le distille lentement (perte 3/10). Il ne se déshydrate pas. Rendement : 40 o/o.

3° PINACOLINE. — a) *Préparation.* — Elle est obtenue à partir de l'acétone, en passant par la pinacone (88). Le fait de remplacer le benzène par le pétrole abaisse le rendement en pinacone de 15-20 o/o ($Eb. = 103^\circ\text{--}105^\circ$).

b) *Condensation avec le méthanal.*



Nous avons effectué nos premiers essais en portant la durée de contact à plusieurs jours, pensant que la réaction du méthanal avec une cétone s'effectue d'autant plus lentement que celle-ci est ramifiée.

Opération type : pinacoline : 2,5 moles ; méthanal (sol. alc. 30 o/o) : 0,8 mole ; carbonate de potasse : 4 g.

Après neutralisation on obtient des produits de condensation, mais dans plusieurs opérations nous n'avons pu les isoler par suite d'une décomposition totale. Les premiers échecs nous firent croire que la neutralisation devait peut-être s'achever en milieu acide ; ces modifications restèrent sans effet.

Au cours de la distillation des fractions condensées résultant d'une opération (durée 6 heures) nous avons obtenu 2 g. d'un liquide incolore et mobile ($E_{b16} = 93^\circ$; $n_{21} = 1,4401$).

Dans un autre essai nous avons distillé les produits condensés en présence de chlorure de zinc (2 g. pour 50 g.) afin de déshydrater le cétol attendu, comptant prévenir ainsi sa dissociation. Nous espérons de cette manière obtenir la cétone éthylénique correspondante et mettre ainsi en évidence la formation du cétol.

Il n'a été observé aucune déshydratation, par contre nous avons séparé 4 g. d'un liquide passant entre 90° et 94° sous 12 mm. Par recristallisation dans la ligroïne on obtient de magnifiques cristaux transparents. Ils se volatilisent facilement avec la ligroïne lorsqu'on laisse celle-ci s'évaporer sans précautions.

Il n'a pas été possible d'amorcer la recristallisation des 2 g. obtenus antérieurement.

Il est donc probable que le produit séparé n'est pas le cétol attendu.

Par ailleurs deux analyses nous ont donné des résultats qui ne concordent pas avec les cétodioles et cétotriols prévisibles.

$C_7H_{14}O_2$ 0/o : C, 64,6 ; H, 10,76 ; $C_8H_{16}O_3$, 60-10 ; $C_9H_{18}O_4$, 56,7-9,47 (H, 8,05 ; C, 61,9).

4° MÉTHYLAMYLÉTONE. — a) *Préparation*. — La synthèse de cette cétone a été effectuée par la méthode à l'acétylacétate d'éthyle sodée, avec différents rendements ; procédé Bouveault-Locquin (89) 40 0/o ; procédé Johnson-Hager (90) 50 à 55 0/o. Avec cette dernière technique nous avons eu un rendement de 70 0/o en employant de l'iodure de butyle.

b) *Condensation* : $CH_3COC_5H_{11} + CH_2O \rightarrow CH_3COCHCH_2OH$.



On opère sur les quantités suivantes :

Méthylamylcétone : 342 g. (3 moles) ; méthanal (sol. alc. 30 0/o) : 100 g. ; carbonate de potasse : 4 g.

Nous avons agité durant deux semaines mais il est certain que l'opération peut s'effectuer plus rapidement. Après neutralisation on chasse l'alcool à pression ordinaire et la méthylamylcétone sous vide.

Dans un premier essai il y a eu déshydratation et nous avons isolé la cétone vinylique ($E_b = 64^\circ$), liquide toxique, incolore, légèrement soluble dans l'eau et possédant une odeur irritante.

Dans un second essai nous avons séparé 62 g. (42 o/o) d'un cétoI incolore et assez mobile : la butyl-2 butanolone-1-3 ($Eb_{12} = 112^{\circ}-114^{\circ}$).

$d_{14}^{14} = 0,927$; $n_{15} = 1,438$. — *Anal.* : Calc. o/o : C, 66; H, 11,1. — Tr. : C, 65,2; H, 11,2. — *Infra-rouge* : bandes 2(OH) : 1,4 μ . CO 5,81 μ .

c) *Caractérisation chimique.* — En présence de chlorure de zinc ce cétoI se déshydrate pour donner la cétoIe vinylique correspondante.

L'hydrogénation catalytique de celle-ci est effectuée dans des conditions déjà décrites en détail. Pour 0,1 mole de cétoIe vinylique la vitesse moyenne à la 6^e minute est de 270 cm³/minute.

La cétoIe saturée ($Eb_{760} = 162^{\circ}$) que l'on obtient serait la méthyl-3 heptanone-2 (semicarb. = 82°). Elle donne une réaction positive avec l'iodoforme ; sa semicarbazone fond à 78°, et après recristallisation dans l'alcool méthylique à 80°.

La condensation du méthanal avec la méthylamylcétone s'effectuerait donc par le groupement méthylénique.

5° MÉTHYLHEXYLCÉTONE.



Nous avons pris la fraction 171°-173° d'un produit commercial. On opère sur les quantités suivantes :

Méthylhexylcétone (2,5 moles) : 315 g. ; méthanal (sol. alc. 30 o/o) : 100 g. ; carbonate de potasse : 4 g.

Cette opération a été conduite comme celle de la méthylamylcétone. Le cétoI passe en se déshydratant légèrement. Après l'avoir dilué dans l'éther, séché au sulfate de soude anhydre, nous l'avons fractionné de nouveau, mais il perdait un peu d'eau à chaque distillation.

Poids d'amyl-2 butanolone-1-3 $C_9H_{18}O_2$ obtenu : 72 g. (46 o/o).

$Eb_{14} = 128^{\circ}$; $d_{13}^{13} = 0,933$; $n_{20} = 1,442$. — *Anal.* : Calc. o/o : C, 68,4; H, 11,30. — Tr. : C, 70; H, 11,30. — *Infra-rouge* : 2(OH) : 1,41 μ ; bande CO : 5,82 μ .

b) *Caractérisation chimique.* — Selon la technique déjà décrite le cétoI se déshydrate en une cétoIe vinylique qui ne présente pas les propriétés irritantes et lacrymogènes des autres termes. Il n'apparaît pas au début de cette opération d'eau provenant de la déshydratation, mais sa présence a été mise en évidence par le carbonate de potasse.

Le distillat passe par fractionnement entre 65° et 73°. C'est un mélange de la cétoIe vinylique et de la méthylhexylcétone provenant de la dissociation du cétoI.

L'hydrogénation rapide — 1 560 cm³ en 6 minutes pour une quantité supposée de 0,1 mole pure — s'arrête à 1 710 cm³, ce qui confirme la présence de la méthylhexylcétone. Celle-ci empêchait, sur le peu

de substance dont nous disposions tout essai de caractérisation certaine.

Il nous semble possible de conclure en tenant compte des règles de condensation que cette condensation cétoïque engage le groupe méthylénique et non le radical méthyle.

Cette hypothèse est appuyée par le fait que le point d'ébullition de la cétone saturée non caractérisée (mélange $E_{b_{16}} = 64^{\circ}\text{--}73^{\circ}$) est voisin de celui de la méthyl-3 octanone-2 ($E_{b_{18}} = 64^{\circ}\text{--}65^{\circ}$) et diffère de celui de l'éthylhexylcétone ($E_{b_{20}} = 86^{\circ}$).

B. — β -CÉTOLS SECONDAIRES

1^o DIMÉTHYL-3-3 PENTANOLONE-4-2.



fut préparée par condensation de l'éthanal avec la pentanone-2 en présence de cyanure de sodium (*loc. cit.*, 56).

Nous l'avons obtenue par la méthode décrite p. 24.

Rapport molaire 3 ramené à la valeur 5 par addition d'éther.

La vitesse de fixation est très lente (1/3 mole d'éthanal en 2 heures), si on la compare à la vitesse de formation de l'éthyl 3 pentanolone-4-2 (1 mole : 1 h. 30).

2^o HEXANOLONE-4-2, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $E_{b_{25}} = 90^{\circ}$, fut préparée par la méthode de Grignard et Dubien (*loc. cit.*, 68 et 70). Nous l'avons obtenue par la méthode type Powell.

Le propanal a été préparé par distillation lente de l'alcool allylique sur le nickel de Ranay.

Pour la condensation avec l'acétone l'aldéhyde mélangé à son poids de cétone fut envoyé goutte à goutte dans le milieu réactionnel.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Rapport molaire : 5; durée : 5 heures; rendement : 56 o/o.

3^o MÉTHYL-2 HEXANOLONE-4-2, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{COCH}_3$ ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$), $E_{b_{16}} = 90^{\circ}$, résulte de la condensation de l'isobutanal avec l'acétone. Ce cétoïl a été isolé par Franke et Kohn (*loc. cit.*, 55).

Isobutanal. — Il a été préparé, en partie, par déshydrogénation de l'alcool isobutylique sur l'argent réduit, procédé Moureu et Mignonac.

a) *Condensation* : Isobutanal : 144 g. (2 moles); soude N : 70 cm³; acétone : 580 g. (10 moles); durée : 7 heures.

b) *Distillation*. — Après neutralisation à l'acide oxalique, il restait 240 g. de produits condensés lorsque l'acétone fut chassée. Par fractionnement sous vide nous avons séparé, entre autres :

Fraction I : $E_{b_{16}} = 62^{\circ}\text{--}70^{\circ}$: 55 g., mélange de diacétone-alcool et

d'isobutylidène acétone. — Fraction II : $E_{b_{15}} = 70^{\circ}-83^{\circ}$: 42 g. — Fraction III : $E_{b_{13}} = 85^{\circ}-87^{\circ}$: 30 g. — Fraction IV : $E_{b_{15}} = 110^{\circ}-130^{\circ}$: 25 g.

La fraction IV est constituée vraisemblablement par de l'isobutyraldol. Des fractions II et III, nous avons isolé 38 g. de méthyl-2 hexanolone-4-2 ($E_{b_{13}} = 85^{\circ}-87^{\circ}$).

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES β -CÉTOLS MIXTES

Nous avons plus particulièrement étudié les propriétés de la pentanolone-4-2 et de la méthyl-3 pentanolone-4-2, cétols dont nous disposions en plus grande quantité à la suite de nos essais systématiques de condensation.

Purification des β -cétols mixtes. — Dans un premier fractionnement on sépare la méthyl-3 pentanolone-4-2 ($E_{b_{12}} = 78$) qui distille dans un intervalle de 4° . Soumise à une deuxième distillation elle passe presque en totalité dans un intervalle de $1^{\circ}-2^{\circ}$.

En général ce cétol est légèrement coloré en jaune (¹); sa teinte fonce lentement et au bout de quelques mois devient marron. Si on parvient à séparer d'emblée une fraction incolore elle peut au contraire se conserver plusieurs années (3 ans) sans s'altérer.

Ces constatations font supposer l'existence d'une impureté que nous avons pensé être de la cétone éthylénique qui s'oxyderait avec le temps. Un traitement au bisulfite de soude nous a bien permis de décolorer du cétol mais les pertes sont sensibles et les manipulations longues.

Opération type : bisulfite de soude (sol. aqu. 30 o/o) : 200 g; cétol : 400 g.

Agitation : 1 heure; filtration, extraction à l'éther; séchage sur le sulfate de magnésie. *Cétol incolore obtenu* : 220 g.

L'agitation avec du benzène anhydre puis la distillation sous vide du mélange permettent une purification satisfaisante du cétol. Le benzène se colore en jaune.

Ces constatations nous engagèrent à tenter une condensation cétolique en présence de benzène, en voici les détails. Elle conduit à un cétol incolore.

Butanone-2 : 360 g.; éthanal : 49 g.; potasse alcoolique normale :

(¹) Dans certains cas il est incolore à la première distillation.

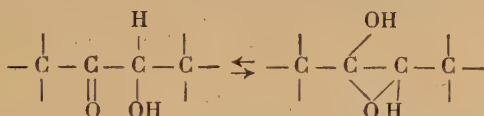
50 cm³; benzène anhydre : 200 cm³; durée : 2 h. 30; cétol obtenu, méthyl-3 pentanolone-4-2 : 86 g.

On obtient de la même manière de la pentanolone-4-2 incolore mais des échantillons de ce cétole brunissent très souvent sans cause apparente.

Etat physique des β -cétoles. — Les β -cétoles mixtes primaires et secondaires sont des liquides incolores, légèrement visqueux tout en restant mobiles. Leur odeur est faible, les cétoles primaires n'en présentent pratiquement pas.

Leurs réfractions moléculaires et l'examen de leurs spectres permettent de penser que les deux fonctions C=O et O—H conservent leur individualité propre.

Leurs spectres infra-rouge et Raman ne montrent pas l'existence de forme époxy en équilibre avec la forme cétonique.



Les β -cétoles sont comme les alcools des liquides associés; propriété moléculaire étudiée dans la troisième partie.

A. — STABILITÉ

Elle est très variable.

1° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — A l'état pur les β -cétoles secondaires supportent bien l'élévation de température. La pentanolone-4-2 distille à la pression ordinaire; pour les autres termes il est préférable d'employer le vide car les points d'ébullition sont plus élevés.

Chauffage prolongé. — On a chauffé 30 g. de méthyl-3 pentanolone-4-2 pendant 36 heures à 95°. Le cétole a jauni mais on n'a pas observé de dégagement d'éthanal. Il a été récupéré 29 g. de produit initial.

30 g. de cétole coloré en jaune mélangés à 30 g. d'eau sont restés 36 heures au bain-marie bouillant. Après extraction à l'éther, séchage au sulfate de magnésie on a recouvré le cétole sans perte. Il était incolore.

Les β -cétoles primaires supportent bien la température de distillation sous vide normal (10-20 mm.) mais ceux qui correspondent aux cétones à poids moléculaire élevé se déshydratent légèrement.

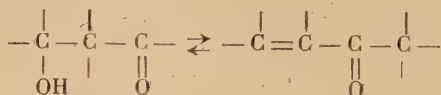
2° INFLUENCE DU MILIEU. — a) *En milieu faiblement basique* les cétoles mixtes se décomposent légèrement, et on peut caractériser

l'aldéhyde. Comme l'aldolisation et la cétolisation de duplication, la cétolisation mixte est une réaction réversible.

La distillation lente en milieu basique permet donc la scission des cétoles mixtes. Cette dissociation se fait sentir pour de très faibles concentrations basiques.

Exemple. — La méthyl-3 pentanolone-4-2 chauffée au bain-marie à 90° avec du nickel de Raney lavé à l'eau (neutre à la phénol-phtaléine) et à l'alcool perd de l'éthanal alors qu'un essai témoin reste inaltéré. Cette décomposition est étudiée plus loin dans notre étude de l'hydrogénation des β -cétoles.

b) *Milieu acide.* — Distillés en présence de traces d'acides minéraux ou organiques ou de traces d'iode les cétoles mixtes se déshydratent en cétones éthyléniques.



Récemment Winstein et Lucas (91) ont montré que la déshydratation de l'aldol est une réaction réversible.

Le mélange cétone éthylénique-acide sulfurique à 10 o/o (rapport en poids : 0,5) après avoir été soit porté à l'ébullition à reflux 2 heures ou soit abandonné plusieurs jours à la température ambiante est épuisé à l'éther. A partir de cet extrait neutralisé par CO_2KH , séché sur SO_4Na_2 , on a réussi, avec difficulté, à isoler 3 o/o de pentanolone-4-2. Quelques essais avec la méthyl-3 pentanolone-4-2 sont restés vains.

En résumé ces considérations, valables pour tous les composés hydroxycarbonylés, mettent en évidence la nécessité déjà signalée d'une *neutralisation précise* au cours de leurs préparations ; avec le méthanal les succès sont relatifs à des dissociations alors que pour les autres aldéhydes nous avons plutôt constaté des déshydratations (4).

B. — ACTION DES RÉACTIFS FONCTIONNELS

On ne connaît qu'un nombre très restreint de dérivés des cétoles : les réactifs doivent en effet être préparés en milieu neutre si on ne veut pas obtenir les dérivés des corps obtenus par réactions secondaires.

(4) Pour les cétoles de duplication les ennuis paraissent relever de ces deux réactions secondaires sans préférence.

1^o FONCTION ALCOOL. — *Action du chlorure d'acétyle.* — On opère sur les quantités suivantes :

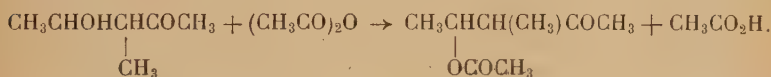
méthyl-3 pentanolone-4-2 : 30 g.; chlorure d'acétyle : 25 g.

On verse le cétol dans un erlenmeyer de 250 cm³ muni d'un tube effilé. On refroidit dans la glace fondante et on ajoute le chlorure d'acétyle par fractions de 5 cm³. Après une heure on laisse revenir à la température ambiante. Le liquide brun noir, à odeur camphrée, est versé par petites portions sur un mélange de glace pilée et de carbonate de soude. Après neutralisation on extrait à l'éther, lave avec une solution de carbonate de potasse et à l'eau, sèche sur le sulfate de magnésie. Par distillation on obtient :

Fraction I : Eb₇₆₀ = 96°-98° : quelques gouttes. — Fraction II : Eb₂₅ = 38°-40° : 4,3 g. (méthylpenténone). — Fraction III : Eb₁₅ = 54°-55° : 7,5 g. — Fraction IV : Eb₁₃ = 80°-85° : 2 g. (céto).l).

On n'obtient pas l'acétate du céto qui a été déshydraté. La fraction III contient du chlore, probablement par fixation d'acide chlorhydrique sur la méthyl-3 penténone-3-2.

Action de l'anhydride acétique : acétate de la méthyl-3 pentanolone-4-2.



a) On a utilisé :

anhydride acétique : 70 g., méthyl-3 pentanolone-4-2 : 60 g.

Le mélange est porté au bain-marie pendant 4 heures. On verse celui-ci sur un mélange solide de glace pilée et de bicarbonate de potasse en poudre. Après extraction à l'éther et séchage au sulfate de magnésie on chasse le solvant et on distille les 75 g. de produit obtenu.

Fraction I : Eb₇₆₀ = inf. 90° : 4 g. — Fraction II : Eb₁₅ = 40° : 7 g. — Fraction III : Eb₁₁ = 52°-68° : 9 g. — Fraction IV : Eb₁₁ = 82°-83° : 44 g.

La fraction III traitée comme décrit précédemment a donné de l'anhydride acétique (II) et une fraction identique à la portion IV qui par son point d'ébullition semble différer du céto (Eb₁₁ = 79°-80°).

Ce liquide versé dans l'eau nous a semblé se solubiliser moins rapidement que le céto. Ce comportement nous a donné l'idée de conduire une autre opération en évitant le traitement par l'eau.

b) On opère sur les quantités suivantes :

méthyl-3 pentanolone-4-2 : 50 g.; anhydride acétique : 50 g.; pyridine anhydre : 1 goutte.

Une distillation directe du mélange donne les fractions suivantes :

Fraction I : Eb₁₃ = 41° : 68 g. — Fraction II : Eb₁₃ = 88°-91° : 48 g.

La fraction II est traitée rapidement par l'eau dans le but de sépa-

rer le cétol de son acétate. On sépare l'eau au décanteur, ajoute de l'éther et sèche au sulfate de cuivre anhydre.

Une deuxième distillation donne :

Fraction I : $Eb_{12} = 88^{\circ}\text{--}90^{\circ}$: 16 g. — Fraction II : $Eb_{12} = 90^{\circ}\text{--}92^{\circ}$: 13 g.

Récupération à partir des solutions aqueuses : 6 g.

A partir de 50 g. de cétol on obtient ainsi 35 g. de son acétate.

$d_{15}^{20} = 0,980$. — Poids moléculaire (cryoscopie dans benzène) : 158.

Dosage : Calc. o/o : C, 60,75 ; H, 14,58, — Tr. : C, 60 ; H, 14,65.

Solubilités. — Les difficultés rencontrées dans l'isolement de cet acétate viennent de ce qu'il est à peu près insoluble dans l'eau mais très soluble dans l'eau contenant un faible pourcentage de cétol.

2° FONCTION CARBONYLE. — Les réactifs acides, tels que les chlorhydrates, déshydratent généralement les cétoles mixtes et conduisent aux dérivés cristallisés des cétones éthyléniques correspondantes.

Pour éviter cette déshydratation on peut opérer à froid avec la semicarbazide en milieu peu acide (47) ou neutre (69) mais la cristallisation est très lente.

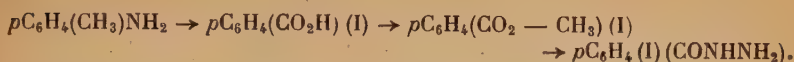
a) *Action de la dinitrophénylhydrazine.* — Nous n'avons pas pu, même en modifiant les techniques connues (92), (93), (94), obtenir les dinitrophénylhydrazones des cétoles. On obtient celles des cétones α - β -éthyléniques, correspondantes. Nous donnons les points de fusion de dérivés qui ne semblent pas avoir été décrits. Ils se présentent sous forme de fines aiguilles rouge orangé.

Cétoles initiaux	Cétones éthyléniques	Dinitrophényl- hydrazones P. F.
Pentanolone-4-2	Penténone-3-2	155°
Méthyl-3 pentanolone-4-2	Méthyl-3 penténone-3-2	194°
Ethyl-3 pentanolone-4-2	Ethyl-3 penténone-3-2	161°

b) *Action du paraiodobenzhydrazide et de la paracarboxyphénylhydrazine.* — Nous avons eu l'idée d'utiliser ces deux réactifs récents avec lesquels nous espérons, pour différentes raisons exposées plus loin, obtenir plus facilement les dérivés cristallisés des cétoles.

Nous remercions M. de Gaudemaris avec qui nous avons collaboré pour la préparation de ces réactifs (95).

Paraiodobenzhydrazide. — Ce réactif a été proposé en 1939 par Sah et Chang Lin (96) et n'avait été appliqué jusqu'ici qu'aux cétones saturées. La préparation indiquée par l'auteur présentait quelques difficultés. Nous donnerons d'une manière détaillée (*Bull. Soc. Chim.*, 1948-1949) le mode opératoire que nous avons adopté.

Schéma de la préparation :

Paraïodotoluène (F : 35°). — Cette préparation est délicate. Ce composé est obtenu par la méthode classique d'introduction des halogènes dans un noyau par diazotation d'une amine et ioduration ultérieure.

On dissout 36 g. de paratoluidine pure dans 50 cm³ d'acide sulfurique et 250 cm³ d'eau. La température est maintenue vers 5°. En agitant à l'aide d'un agitateur mécanique on fait couler goutte à goutte, en 45 minutes, une solution de 22 g. de nitrite de soude dans 50 cm³ d'eau. On termine en vérifiant s'il n'y a pas de nitrite de soude en excès. La solution devient limpide.

Après 10 minutes d'arrêt on ajoute 20 à 25 g. de poudre de cuivre fraîche et 75 g. d'iodure de potassium dissous dans 75 cm³ d'eau. L'agitation est utilisée. Il ne doit y avoir ni dégagement de peroxyde d'azote ni formation d'iode. Par un chauffage à 50° on facilite ultérieurement l'élimination de l'azote.

On entraîne le tout à la vapeur. On distille 300 cm³ d'eau pour récupérer le paraïodotoluène formé (Rendement : 77-80 o/o).

Acide paraïodobenzoïque (Eb 265°). — Il est préparé par l'oxydation au moyen du permanganate de potasse d'un groupement méthyle (Rendement : 77-80 o/o).

Paraïodobenzoate de méthyle (F : 113°-114°). — L'éther sel de l'acide est formé à partir du chlorure d'acide que l'on prépare par le chlorure de thionyle (Rendement : 80 o/o).

Paraïodobenzhydrazide (Eb : 165°). — L'hydrazide se forme par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'ester (Rendement : 80 o/o).

α et β -cétols	Dérivés P. F.	Iode calculé	Iode trouvé
Méthyl-2 butanolone-1-3.	84°-85°	36,70	36,055
Pentanolone-4-2	133°-134°	36,70	36,47
Méthyl-3 pentanolone-4-2	150°	35,27	35,28

Paracarboxyphénylhydrazine. — S. Veibel et Hange (99) proposèrent en 1938 ce réactif qui paraît très commode puisque l'on peut doser la fonction acide par volumétrie. Il présente l'avantage de donner, en quelques minutes, les dérivés des cétones saturées. Cette dernière propriété nous avait fait espérer une précipitation complète des cétons sans déshydratation.

Les résultats relatifs aux cétons α - β -cétones éthyléniques ne furent pas réellement satisfaisants.

Le dérivé d'un α -cétoI cristallise en quelques heures.

P-carboxyphénylhydrazones	Baryte 0,1N	
	calculé	trouvé
Méthyl-2 butanolone-3-2 . . .	16,09 cm ³	16,03 cm ³
Méthyl-3 pentenone-3-2 . . .	15,36 cm ³	16 cm ³

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES ET EFFETS STÉRIQUES

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÉNATION DES β -CÉTOLS MIXTES ET DE DUPLICATION (Nickel Raney)

Notre idée première fut la préparation des β -glycols à partir des β -cétoI. Certaines considérations qui suivent nous décidèrent à orienter par ailleurs cette étude, de manière à mettre en évidence l'influence de la structure des molécules sur la réactivité du carbo-nyle.

Les β -cétoI que nous voulions hydrogéner *constituent des récepteurs propres à une étude de l'empêchement stérique* : il leur correspond en effet des vitesses d'hydrogénation lentes, *sensibles en conséquence à de petites variations des effets stériques*.

S. Stutsman et Homer Adkins (100) ont montré, en 1939, l'existence d'effets stériques de radicaux alcoyles, sensibles bien qu'ils aient travaillé à 100°, à pression élevée, et susceptibles de bloquer un groupe carbonyle voisin. Ces auteurs hydrogènent des dicétones de formule générale $\text{RCOCH}_2\text{COCH}_3$.

Au lieu de poursuivre jusqu'aux glycols ils arrêtent la réaction lorsque se trouve fixée la moitié de la quantité d'hydrogène nécessaire à cet effet et constatent alors que le carbonyle voisin du groupe méthyle est touché en premier lieu et ceci d'autant plus nettement que R est plus volumineux.

Contraint matériellement d'opérer à la pression ordinaire nous avons à chercher un catalyseur suffisamment actif pour nous per-

mettre de comparer les premiers termes, c'est-à-dire de reculer la valeur limite de l'empêchement stérique à partir de laquelle nos corps ne s'hydrogènent pratiquement plus dans ces conditions.

A. — CHOIX DU CATALYSEUR

On peut distinguer dans l'obtention du nickel de Raney, la préparation du nickel par attaque de l'alliage Al/Ni et l'activation de ce catalyseur par un promoteur : le platine dans notre étude.

Nous avons comparé les catalyseurs obtenus selon les directives données par H. Delépine et Horeau (D. H.) (101) et celles de Lieber et Smith (L. S.) (102) résumées ci-dessous.

Préparations		Activation	
D. H.	L. S.	D. H.	L. S.
Attaque à froid de l'alliage.	Attaque à froid de l'alliage.	Chloro-sel de platine.	Introduction de PtCl_2H_2 sans lavage.
Chauffage au bain-marie à 30°-60°.	Chauffage à 100°-120° pendant 7 heures. Solution fraîche de soude à la 4 ^e heure.		

Le tableau ci-dessous donne les durées d'hydrogénation de 1/20 de mole de méthyl-3 pentanolone-4-2.

Ni (D. H.) + soude.	53 minutes
Ni (L. S.) + soude.	65 »
Ni (D. H.) + Pt (D. H.) + soude.	42 »
Ni (L. S.) + Pt (D. H.)	30 »

En conclusion nous avons adopté la méthode préconisée par Delépine et Horeau. Une étude systématique ultérieure des différents facteurs influant sur l'activité catalytique du nickel Raney nous a d'ailleurs permis de montrer que la technique de ces auteurs est supérieure à celle de Lieber et Smith en ce qui concerne la préparation de catalyseurs destinés à la réduction du groupement carbonyle (103).

B. — HYDROGÉNATIONS

La classification employée est basée sur la nature des glycols obtenus.

Dans tous nos essais où nous ne donnons pas d'indications particulières nous avons pris : 0,20 mole de cétol ; 150 cm³ d'alcool éthylique ; 10 g. de Ni platiné et 0,1 cm³ de soude (10N).

1° β -GLYCOLS PRIMAIRES-SECONDAIRES. — a) *Cétol à hydrogéner* : $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb : 94°. — Vitesse moyenne durant les 20 premières minutes : 80 cm³.

Le méthyl-2 butanediol-1-3 (Eb₁₄ : 102°-103°) est un liquide incolore : les pertes dues à sa grande viscosité abaissent le rendement pratique à 92 o/o.

b) *Cétol à hydrogéner* : $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb₁₂ : 101°. — La vitesse d'hydrogénation tombe à 25 cm³ à la 3^e minute et à 6 cm³ à la 20^e minute, au bout de 6 heures on a fixé 2815 cm³. Bien que la quantité théorique d'hydrogène ait été fixée, un accident ne nous a pas permis d'indiquer en toute rigueur le rendement. Faute de matière première, cette expérience n'a pu être reprise.

2° β -GLYCOLS SECONDAIRES. — a) *Cétol à hydrogéner* : $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$. Eb₁₂ : 70°. Durée : 1,45 h. Rendement : 70 o/o.

Le pentanediol-4-2 (Eb₁₇ : 103°) est beaucoup plus visqueux que le cétol dont il dérive. Ses préparations sont peu nombreuses. Par hydrogénation il a été obtenu par Ipatieff (104) (Ni-Pd ; pression : 150 kg. ; et 130° durant 40 heures. R : 100 o/o) et par Vavon (105) (Noir de Pt ; R : 50 o/o).

Sprague et Adkins (106) le préparent à partir de l'acétylacétone, matière première moins accessible que la pentanolone-4-2 par le nickel de Raney à haute pression (R : 80 o/o).

b) *Cétol à hydrogéner* : $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Eb₂₅ : 90°. Durée : 2,40 h. Rendement : 78 o/o.

c) *Cétol à hydrogéner* : $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$. Eb₁₆ : 90°. Durée : 1,40 h. Rendement : 90 o/o.

Le méthyl-2 heptanediol-2-4 (Eb₁₅ : 113°) est un glycol extrêmement visqueux qui ne paraît pas avoir été décrit.

Anal. : Calc. o/o : C, 63,6 ; H, 12,12. — Tr. : C, 62,6 ; H, 12,07 ; $d_{13}^{21} = 0,936$; $n_{21} = 1,441$.

d) *Cétol à hydrogéner* : $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$. Eb₁₂ : 78°. Durée : 3 heures. Rendement : 80 o/o.

Le méthyl-3 pentanediol-2-4 (Eb_{10} : 103°-105°) a été accompagné plusieurs fois de 10 à 15 o/o de fractions supérieures alors que d'habitude les glycols distillent sans laisser de résidu.

La réduction de la méthyl-3 pentanolone-4-2 a été effectuée par Fischer et Chittenden (107) en présence de platine « Adams » ; ces auteurs ont obtenu un rendement inférieur au nôtre : 63 o/o (durée : 28 heures pour 1,33 mole).

c) Cétol à hydrogérer : $CH_3COCH(C_2H_5)CHOHCH_3$. Eb_{15} : 95°. — La réduction de ce cétole est plus longue que la précédente (avec le nickel ordinaire on ne peut aller jusqu'à la réduction complète).

La vitesse tombe très vite à 20 cm^3 /minute. En prenant 0,05 mole on a fixé la quantité théorique d'hydrogène en 47 minutes, alors que pour la méthyl-3 pentanolone-4-2 il n'a fallu dans ces conditions que 30 minutes.

L'éthyl-3 pentanediol-4-2 (Eb : 208°) s'obtient moins facilement que les autres glycols bissecondaires décrits ; ceci est en conformité avec les résultats de Sprague et Adkins (108) qui n'ont eu qu'un rendement de 64 o/o en glycol à partir de l'éthyl-3 acétylacétone (125°, 180-200 atm.).

f) Cétol à hydrogérer : $CH_2COC(CH_3)_2CHOHCH_3$. Eb_{15} : 82°-83°.

Quantités employées : cétole : 6,5 g. (0,05 mole) ; Ni + Pt : 10 g. ; NaOH 10N : 0,1 cm^3 .

L'empêchement stérique est dans ce cas très important. On fixe 200 cm^3 en 25 minutes et l'absorption s'arrête.

3° β -GLYCOLS SECONDAIRES TERTIAIRES. — a) Cétol à hydrogérer : $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$. Eb_{12} : 63°-64°. — Contrairement à ce qu'on pourrait penser la réduction du diacétone-alcool par voie catalytique n'a pas fait l'objet de nombreuses recherches. Adkins et Kramer (109) ont utilisé le nickel de Brochet. Voici les détails de leur essai :

Cétol : 1 mole ; pression : 175 kg. ; température : 150° ; R : 100 o/o. Dupont et Darmon (110) ont obtenu 44 o/o de glycol avec le chromite de cuivre. Ils signalent la dissociation du diacétone-alcool qui conduit, en présence de nickel Raney, à l'acétone et à l'alcool isopropylique (pression : 175 kg. et 60°) (III).

Cette décomposition du diacétone-alcool s'explique vraisemblablement par l'action de la température en milieu légèrement basique (*loc. cit.*, 73).

Essai à la pression atmosphérique. — Nous donnons les caractéristiques d'un essai effectué avec un nickel particulièrement actif. Le méthyl-4 pentanediol-2-4 (Eb_{12} : 102°) est préparé avec un rendement de 82 o/o, de l'acétone distille avec le solvant.

Cétol : 23,2 g. ; solvant (CH_3OH) : 160 cm^3 ; Ni + Pt : 15 g. ; NaOHN : 1 cm^3 . Glycol obtenu : 19,2 g. Durée : 26 minutes. Durée d'autres essais : 45 minutes.

Essais sous 3 kg. (2,6 kg. en fin d'opération).

Cétol : 25 g. Nickel Raney ordinaire très actif, sans soude : 10 g. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 150 cm^3 . Durée : 1,30 h. Glycol obtenu : 19 g. Rendement : 76 o/o.

Cétol : 25 g. Nickel Raney identique à celui de l'essai précédent 10 g. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 150 cm^3 + 1 cm^3 NaOH à 36° Bé. Durée : 70 minutes. Glycol obtenu : 20,5 g. Rendement : 80 o/o.

Signalons que sur huit expériences effectuées dans ces conditions deux ont duré 5 heures (Ni empoisonné) et on a constaté une seule fois une dissociation en acétone.

b) Cétol à hydrogérer : $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$. Eb₁₄ : 85°-86°.

Quantités employées : céto : 32,5 g. ; Ni + Pt : 10 g. ; NaOH : 0,1 cm^3 . Durée : 2,10 h. Glycol obtenu : 29,5 g.

Le méthyl-5 heptanediol-3-5 (Eb₁₂ : 112°-114°), glycol non décrit, est obtenu avec un rendement de 91 o/o. C'est un liquide incolore, plus visqueux que le céto dont il dérive mais cependant assez mobile.

Anal. : $d_{13}^{24} = 0,929$; $n_{21} = 1,439$. — Calc. o/o : C, 65,75 ; H, 12,56. — Tr. : C, 65,6 ; H, 12,6.

c) Cétol à hydrogérer : $n\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Eb₁₅ : 110°.

La réduction est lente : on a fixé 3 700 cm^3 en 3,20 h.

d) Cétol à hydrogérer : iso $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \text{ iso} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Eb₁₆ : 97°.

On fixe 1140 cm^3 en 6,40 h. Le carbonyle est donc encore plus protégé que dans le cas précédent.

L'empêchement du groupe isopropyle voisin du carbonyle est proche de celui du radical $(\text{CH}_3)_3$ qui bloque la fonction cétone même lors d'hydrogénations conduites énergiquement.

C'est ainsi qu'il a été montré que la réduction de la dicétone $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3$ conduit au céto $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CHOHCH}_3$ lequel ne donne pas par réduction le glycol correspondant (*loc. cit.*, 106).

CONCLUSION

1° L'hydrogénation catalytique des β -céto par le nickel de Raney constitue une méthode satisfaisante de préparation des β -glycols. Avec le nickel ordinaire on obtient aisément les glycols avec de faibles pressions ; à la pression ordinaire il faut choisir un cataly-

seur activé par le platine et utilisé en milieu basique ; il n'y a pas alors formation de produits de dissociation des β -cétols.

L'isolement des glycols ne présente aucune difficulté, il est préférable de chasser l'alcool et de distiller sans chercher à neutraliser la soude. Les corps obtenus passent toujours incolores dans un intervalle de 1 à 2 degrés.

2° Ces conclusions sont valables pour des cétoles dont les structures ne sont pas trop encombrées par des radicaux volumineux au voisinage du carbonyle cétonique.

Il se dégage en particulier de cette étude sur les cétoles de formule générale $R_1CHOHCHCOCH_3$ que l'influence du radical voisin du

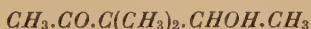


carbonyle est plus marquée que celle du radical fixé en bout de chaîne près de la fonction alcool.

Ainsi si $R_2 = H$ on ne constate pas de grande variation des vitesses d'hydrogénation pour $R_1 = CH_3C_2H_5$ ou C_3H_7 iso.

Par contre lorsque $R_1 = CH_3$ les vitesses de réduction décroissent lorsqu'on passe de $R_2 = H$ à $R_2 = CH_3$ et bien plus encore de $R_2 = CH_3$ à $R_2 = C_2H_5$.

Pour la diméthyl-3-3 pentanolone-4-2 :



l'encombrement est tel que le cétole reste pratiquement inaltéré.

Ces remarques sont valables pour les β -cétoles primaires étudiés de formule $CH_3.CO.CHCH_2OH$.



Avec les β -cétoles de duplication $\begin{array}{c} CH_3 \\ R \end{array} > CCH_2COR$, l'hydrogénation



est une opération de plus en plus difficile lorsque le radical R prend successivement les valeurs $R = CH_3, C_2, H_5$ et C_3H_7 . Elle ne peut avoir lieu pour le radical isopropyle.

Il serait intéressant d'effectuer ces hydrogénations avec un corps type de référence selon la méthode de Vavon (112) de manière à classer d'une façon plus quantitative les effets des substitutions dans les β -cétoles sur la réactivité de leur carbonyle.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES β -CÉTOLS DANS L'INFRA-ROUGE

Les β -cétols peuvent être rapprochés de certains corps doués de propriétés dont on n'a pu expliquer les anomalies qu'en formulant l'hypothèse d'un type de liaison particulier appelé indifféremment : liaison coordinative, pont d'hydrogène ou *liaison hydrogène*. Il semble que ce dernier terme soit le plus employé.

On a en effet constaté des différences très nettes entre les valeurs prévues et celles effectivement obtenues dans les déterminations des tensions de vapeur, des solubilités, des points de fusion, d'ébullition et de congélation, pour des corps possédant des groupements OH et NH déterminés.

Ces particularités surprenantes firent supposer, dès la fin du siècle dernier, l'existence de molécules associées, soit inter-moléculairement, macromolécules plus ou moins stables, soit intra-moléculairement, ce qui modifie souvent leurs propriétés chimiques.

Conclure à l'existence de phénomènes d'association, à partir de la mesure de certaines propriétés physiques, peut cependant entraîner des erreurs, car il existe d'autres possibilités d'interprétation.

Par exemple, selon Hückel, Datov et Simmersbach (113), il existe une relation entre l'aptitude d'un corps à la mésomérie et son point d'ébullition.

On explique ainsi la température d'ébullition anormalement élevée de l'aniline. Dans cet exemple on ne peut attribuer cet écart à une association moléculaire.

Par contre, il est admis que l'élévation des températures d'ébullition des alcools et des phénols par rapport aux carbures correspondants, est due à l'existence de complexes moléculaires.

Les difficultés d'interprétation furent la cause d'un ralentissement des recherches dans le domaine des associations jusqu'au moment où il fut donné de pénétrer plus sûrement ces phénomènes grâce à l'*analyse spectrale infra-rouge*.

La spectroscopie infra-rouge se distingue nettement des méthodes physiques signalées jusqu'ici ; on n'interprète plus ici une anomalie avec tous les risques que cela comporte, MAIS ON ÉTUDIE DIRECTEMENT LE PHÉNOMÈNE D'ASSOCIATION, C'EST-A-DIRE CELUI DE LA LIAISON DE COORDINATION.

Grâce à elle la liaison hydrogène a perdu son caractère d'hypothèse.

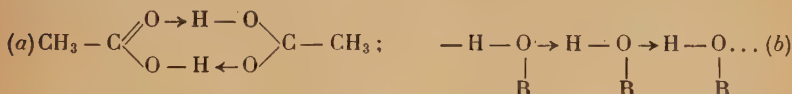
A. — LIAISON HYDROGÈNE

De nombreuses confirmations en ont été données (114), (115), (116); nous nous contenterons de fournir une brève description des cas principaux mis en évidence et de rappeler les interprétations de ce type de liaison.

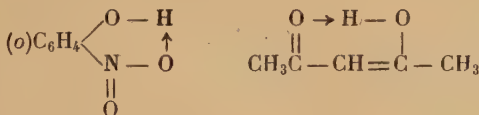
Werner (117) a dit du rôle de l'hydrogène à propos de l'hydrate d'ammonium ($\text{HO} \cdot \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$): « il doit être regardé comme le produit d'addition de l'ammoniac à un atome d'hydrogène de l'eau ». Cette conception, confirmée par la suite, suffit pour comprendre les figures suivantes qui schématisent les *liaisons inter-moléculaires*.



L'association peut donner soit des édifices déterminés (a) soit des polymères indéfinis (b) :



Elle permet également d'envisager des *liaisons intra-moléculaires*, dont l'expérience a montré l'existence par voie chimique et physique (118, *loc. cit.*, 114).



Dans ce qui suit nous admettons, comme hypothèse simplificatrice, qu'il n'existe que ces deux types d'associations, un oxhydrile ne pouvant être simultanément engagé dans des liaisons différentes.

La liaison hydrogène est beaucoup plus faible que la liaison ionique ou de covalence. Alors qu'à ces dernières il correspond des énergies comprises entre 25 et 100 calories par molécule, l'énergie de la liaison hydrogène est de l'ordre de 10 calories par molécule.

Voici, brièvement rappelées, les différentes conceptions relatives à cette liaison.

1° Les atomes d'hydrogène engagés dans une liaison normale et une liaison hydrogène s'entoureraient de deux paires d'électrons dont l'une appelée « paire d'électrons solitaires » schématiserait les valences résiduelles de l'atome électronégatif. Cette hypothèse a été écartée (119).

2° L'énergie de la liaison hydrogène proviendrait de la résonance

entre des états limites différents de complexes d'association. Des conditions précises de symétrie sont à envisager (Wheland, *Theorie of Resonance*).

Hoyer (119) constate en 1943 que les explications apportées par cette théorie semblent devoir céder le pas à celles qui relèvent des théories électrostatiques.

3° THÉORIE ÉLECTROSTATIQUE. — Les phénomènes décrits peuvent être interprétés en tenant compte des actions dipolaires. Selon Bauer et Magat (122) la liaison hydrogène correspondrait à une perturbation électrostatique de l'oscillateur — OH. Des calculs basés sur ces conceptions ont été effectués (120), (121).

B. — PHÉNOMÈNES D'ASSOCIATION ET SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

On sait qu'il est possible d'utiliser la spectroscopie infra-rouge pour l'étude des associations (123), (124). Les techniques infra-rouges sont en effet particulièrement choisies pour l'étude de ces phénomènes car les groupements — OH et NH, potentiels d'association, possèdent des bandes intenses, très sensibles aux perturbations moléculaires.

Comment distingue-t-on les associations intra et inter-moléculaires à partir des spectres infra-rouges ?

Nous ne traiterons ici que de la bande OH de l'oxhydrile qui seule nous intéresse dans ce travail. Ce qui suit s'entend pour le propre infra-rouge (0,8 à 1,2 μ) (3^e harmonique $3\nu(\text{OH})$) mais des considérations semblables ont été émises pour les autres harmoniques.

On désigne (*loc. cit.*, 114) par $\nu(\text{OH})_n$, $\nu(\text{OH})$, et $\nu(\text{OH})_s$ les trois bandes correspondant à l'oxhydrile.

$\nu(\text{OH})_n$ caractérise les molécules libres peu perturbées.

$\nu(\text{OH})_i$ et $\nu(\text{OH})_s$ désignent les molécules de plus en plus perturbées. Nous ferons abstraction, dans ce qui suit, de la bande $\nu(\text{OH})_s$. L'examen des bandes $\nu(\text{OH})$ permet de reconnaître, en employant les méthodes suivantes, si le corps est associé et à quel type d'association on a affaire.

1° MÉTHODE DES DILUTIONS. — Quand il y a liaison intra-moléculaire, la dilution de la substance dans CCl_4 laisse indifférente la position de la bande $\nu(\text{OH})_i$. S'il y a liaison inter-moléculaire les liaisons se relâchent. L'intensité de la bande $\nu(\text{OH})_i$ décroît et il apparaît une bande $\nu(\text{OH})_n$ caractéristique des molécules libres qui se sont formées (*). On accentue le phénomène en diluant de nouveau (128).

(*) Certains auteurs disent que la bande (OH) se déplace vers les grandes fréquences.

2^o MÉTHODE PAR ÉLEVATION DE TEMPÉRATURE. — Au lieu de provoquer la rupture des associations par dilution, on emploie l'élévation de température du corps pur. La bande $\nu(\text{O} \cdots \text{H})_v$ n'apparaît que pour les composés associés inter-moléculairement.

MÉTHODE DES ASSOCIATIONS MIXTES. — Dans les deux méthodes classiques énoncées ci-dessous, les interprétations sur la nature de la liaison $\text{A} \rightarrow \text{A}$ se déduisent de l'examen du spectre du corps A.

Nous avons proposé la méthode suivante d'un esprit différent.

On ajoute au corps A un corps B susceptible de substituer à l'association $\text{A} \rightarrow \text{A}$ intra ou inter-moléculaire une association inter-moléculaire $\text{A} \rightarrow \text{B}$ caractérisée par la modification du spectre B.

Avantages de cette méthode. — On choisit un corps B qui présente des bandes intenses et fines dont on suit facilement les variations d'intensité ou les déplacements s'il y a lieu, alors que le corps que l'on veut étudier ne présente pas forcément ces avantages.

Cette méthode nous a permis l'étude infra-rouge de certains composés insolubles dans CCl_4 (tels que la propanolone-1-2) dont l'examen à des températures élevées présente des difficultés techniques certaines (125).

Technique. — L'*o*-chlorophénol remplit les conditions énoncées plus haut pour être un bon détecteur d'associations. Il présente une bande intense et fine $3\nu(\text{OH})$ située vers $0,99 \mu$. Cette technique a été proposée après une étude qui a porté sur 42 composés organiques différents (esters, carbures, aldéhydes, cétones, alcools).

On a une idée du pouvoir associant d'un corps en mesurant la différence d'intensité qui existe à $0,99 \mu$ ($3\nu(\text{OH})$) entre la courbe d'absorption du corps pur et celle de sa solution en mélange avec l'*o*-chlorophénol.

Sur la figure I la courbe (a) correspond à l'*o*-chlorophénol à 20 o/o en CCl_4 ; la courbe (b) à celle de l'acétate de méthyle, la courbe (c) au mélange.

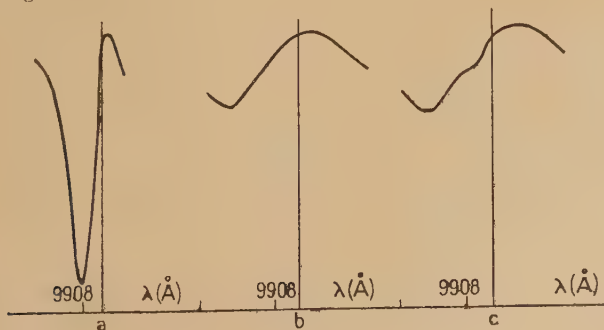


Fig. I.

Au pouvoir associant de l'acétate de méthyle correspond une valeur de 7 unités. Soulignons que le pouvoir associant est « d'autant plus grand que ce nombre est plus petit ».

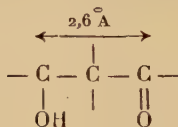
Nous avons constaté, par l'étude des corps dont les associations par liaison hydrogène sont définies, qu'à un *pouvoir associant élevé* (0 à 6) *correspondent des liaisons inter-moléculaires*, alors qu'à un *pouvoir associant faible* (40 à 85) *correspondent des liaisons intra-moléculaires*.

C. — β -CÉTOLS ET PHÉNOMÈNES D'ASSOCIATION

Nous venons de montrer que les corps à fonction oxhydrile sont susceptibles de s'associer.

A quel type d'association intra ou inter-moléculaire les β -cétols peuvent-ils théoriquement appartenir ?

On sait que la distance de deux atomes électronégatifs réunis par une liaison hydrogène est relativement courte : 2,7 à 2,8 Å et parfois moins. Or, cette distance est sensiblement celle qui sépare, pour un cétol, les deux carbones porteurs d'oxygène (carbonyle et oxhydrile).



Si la liaison hydrogène ne dépendait que de la distance des atomes qu'elle doit réunir, l'une ou l'autre des formes d'association serait donc possible.

En fait l'existence d'une liaison intra-moléculaire implique une autre condition, celle de la formation par cette liaison d'un cycle hexagonal lâche comportant deux doubles liaisons (126), (127), (127 bis).

Avec cette dernière condition on doit s'attendre à ce que les cétols soient associés inter-moléculairement, puisque leur caractère de composés saturés (le carbonyle mis à part) ne permet pas de concevoir la formation d'un cycle de ce genre.

Nous avons effectivement constaté que les β -cétols sont des corps associés inter-moléculairement.

Cette conclusion a été tirée de l'examen des spectres de :

6 β -cétols primaires de formule générale :	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}.$
4 β -cétols secondaires :	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{R})(\text{R}') \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3.$
4 β -cétols tertiaires :	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{R}) \cdot (\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'.$

L'étude de ces corps a été effectuée sur les deuxième et troisième harmoniques de l'oscillateur OH par la méthode des dilutions et celle des mélanges à l'o-chlorophénol.

Afin de simplifier l'exposé qui suit il ne sera traité que quelques exemples. Nous donnons sous forme de figures quelques enregistrements des spectres obtenus pour différents cétoles par ces deux méthodes (1).

1^o MÉTHODE DES DILUTIONS. — a) On peut voir sur la figure II les enregistrements des spectres de la méthyl-3 heptanolone-3-5 et de sa solution à 80 o/o dans le tétrachlorure de carbone (cuve de 20 cm.).

Le cétole étudié présente à l'état pur une bande $3\nu(\text{OH})$ vers 0,9909 (composante « l »).

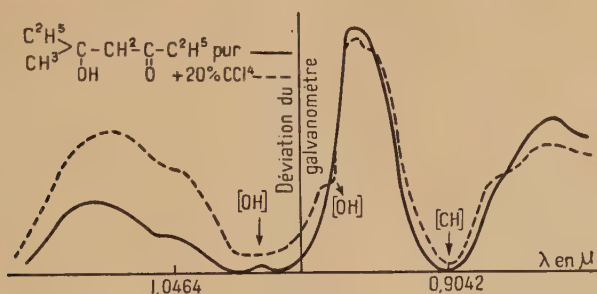


Fig. II.

Cette bande $3\nu(\text{OH})$, des cétoles tertiaires est très large ; il semble qu'il s'agisse de deux composantes. Bien que ces spectres aient été obtenus sur l'appareil le plus dispersif avec lequel nous ayons étudié la bande OH, il n'a pas été possible de les séparer. Ceci n'a d'ailleurs pas d'importance du point de vue de notre étude.

Les spectres des β -cétoles mixtes présentent une bande $\nu(\text{OH})$, plus nette.

La dilution entraîne une diminution d'intensité de cette bande $\nu(\text{OH})$, et l'apparition de la bande $\nu(\text{OH})$.

b) Les spectres de la pentanolone-4-2 et de la méthyl-3 pentanolone-4-2 à l'état pur et en solution à 20 o/o dans CCl_4 ont fait l'objet de publications (129).

(1) Le spectromètre utilisé dans la région 0,8-1,2 μ a été décrit (127). Le système récepteur est constitué par une cellule photo-conductrice à l'oxysulfure de thallium reliée à un amplificateur à triode.

Nous donnons ici les courbes relatives à la méthyl-3 pentano-
lone-4-2 et à sa solution à 80 o/o dans CCl_4 .

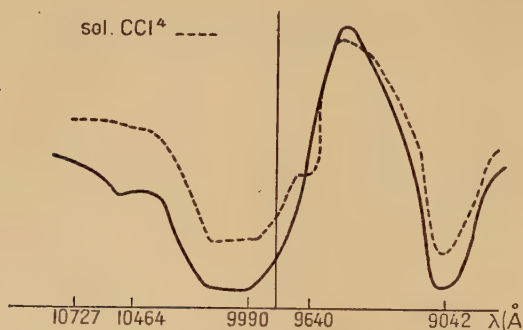


Fig. III.

Le graphique IV a trait au deuxième harmonique de l'oscillateur $\text{OH}2\nu(\text{OH})_l$. La bande $2\nu(\text{OH})_l$ est très large, la dilution doit être poussée pour que la composante $2\nu(\text{OH})$ apparaisse nettement.

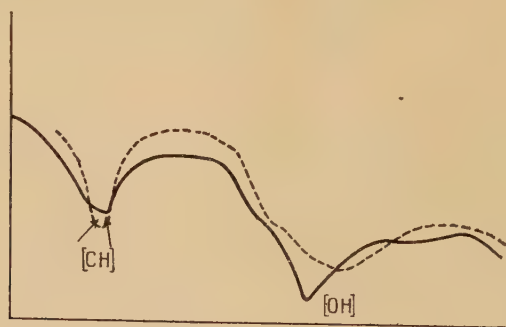


Fig. IV.

Sur ce graphique on voit deux composantes de la bande CH, caractéristiques des longues chaînes carbonées. On les attribue généralement aux vibrateurs CH_2 et CH_3 ⁽¹⁾.

Pour $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$, il n'apparaît encore qu'une seule bande (CH).

(1) Les bandes (CH) des carbures saturés normaux apparaissent doubles.

2^o MÉTHODE DES ASSOCIATIONS MIXTES (ortho-chlorophénol). — L'existence des associations inter-moléculaires, mise en évidence par les dilutions, est également démontrée par cette méthode (131).

Prenons l'exemple de la méthyl-3 pentanolone-4-2. Pour 20 o/o d'*o*-chlorophénol, la bande $3\nu(\text{OH})$ n'apparaît plus.

Ce résultat montre que ce cétol est associé inter-moléculairement comme les alcools, pouvoir associant élevé (valeur 0-2) et non intra-moléculairement comme les salicylates (pouvoir faible : 45). Cette méthode appliquée aux alcoyl-3 pentanolone-4-2 décrits et aux cétols de duplication conduit à des résultats identiques.

Méthode Badger et Bauer (132).

— Nous avons effectué des essais plus rigoureux selon cette méthode.

On place la pentanolone-4-2 dans une cuve de 5 cm. et dans une cuve identique on met de l'*o*-chlorophénol. Ces deux cuves sont disposées sur le trajet lumineux du spectrographe et on enregistre la courbe résultante figurée en trait plein (fig. VI).

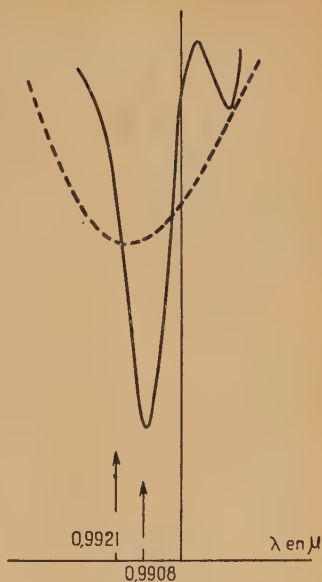


Fig. V.

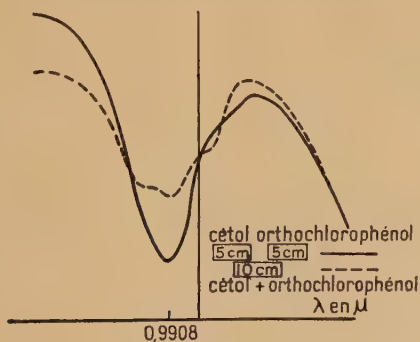


Fig. VI.

Puis les corps sont mélangés, placés dans une cuve de 10 cm. et un nouveau spectre est enregistré (courbe pointillée).

Ce graphique démontre l'action désassociante de l'*o*-chlorophénol sur le cétol, car la forme de la courbe en pointillé est très voisine de celle du cétol pur. La bande très prononcée, résultante des bandes OH des deux corps, est réduite par disparition de l'oscillateur OH de l'*o*-chlorophénol.

Il est intéressant de voir qu'une grande quantité de ce corps fait apparaître une bande $\nu(\text{OH})_v$, ce qui peut s'interpréter en formulant l'hypothèse suivante : les molécules de cétol sont diluées, comme dans CCl_4 , dans le milieu formé par les complexes « cétol-*o*-chlorophénol ».

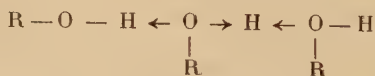
Cette méthode a été appliquée avec succès, ainsi que nous l'avons déjà dit à un cétol. insoluble dans CCl_4 .

Interprétation des résultats. — Il ressort bien de l'ensemble des spectres que les β -cétoles sont des composés associés inter-moléculairement ; mais est-il possible de pénétrer plus à fond la nature de ces associations ?

Peut-on prévoir de quelle manière elles s'effectuent et quels sont les complexes particuliers obtenus ?

Il a été montré, par l'étude de l'accepteur d'électrons (OH), qu'un alcool peut s'associer avec une cétone (*loc. cit.*, p. 61).

Comme par ailleurs on a, pour les alcools le type suivant d'association :



il est permis de concevoir plusieurs modes d'association pour un cétol.

a) *Liaisons « alcool-cétone ».* — Formes bimoléculaires ou polymoléculaires.

b) *Liaisons « alcool-alcool ».* — Formes bimoléculaire ou polymoléculaire.

L'expérience peut-elle nous permettre un choix ?

Du point de vue spectral il est théoriquement possible de mettre en évidence des liaisons « alcool-cétone » sans faire par ailleurs aucune supposition sur le caractère des édifices moléculaires ainsi construits (labiles ou stables).

Il importe dans ce but d'étudier les déplacements éventuels des bandes caractéristiques de l'oscillateur carbonyle perturbé dans ce type de liaison. De telles actions inter-moléculaires ont déjà été signalées mais la perturbation d'un oscillateur de masse importante reste très faible et le déplacement correspondant de ses bandes d'absorption est voisin des erreurs expérimentales relatives aux étalonnages (λ).

Nous avons effectué, dans des essais préliminaires, l'examen de certains β -cétols dans la région 3,40-7,5 μ avec un spectrophotomètre infra-rouge à prisme de sylvine. Nous n'avons pas constaté de déplacement certain (partie résumée).

CHAPITRE III

EMPÊCHEMENT STÉRIQUE ET ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES

Nous montrerons dans ce chapitre qu'il est possible de mettre en évidence, grâce à la spectroscopie infra-rouge, certaine influence des effets stériques sur les associations moléculaires. Cette propriété des effets stériques permet leur étude par les spectres infra-rouges, méthode qui présente, par rapport aux techniques usuelles de la chimie, des avantages que nous préciserons.

A. — EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

De nombreux travaux (133) ont rendu classique la notion d'effet stérique, qui complète, en chimie organique, celle de fonction indépendante.

Les mesures d'empêchement stérique se ramènent très souvent à la détermination des vitesses de réaction d'un corps A avec un réactif B. On admet que la vitesse de réactionne dépend que de la structure de A. Ainsi on peut comparer l'influence des différents radicaux, successivement fixés sur le squelette carboné de cette molécule et qui freinent l'accession des molécules B à la fonction attractive des molécules A.

En réalité cette hypothèse simplifie par trop le problème et on ne peut négliger la structure de B, la polarité de certains substituants et souvent le pH du milieu réactionnel (134-135). La part exacte qui revient à l'empêchement stérique devient difficile à préciser.

B. — ASSOCIATIONS ET EFFETS STÉRIQUES

Il a été montré par cryoscopie que les alcools sont associés intermoléculairement. De plus il semble que ces associations soient liées à la nature des alcools et puissent être influencées par la structure stérique de ces derniers (137).

Remarquons que les données spectrales relatives à la bande (OH

ne contredisent pas l'hypothèse d'une influence stérique sur le phénomène d'association. Elles semblent au contraire apporter des preuves en sa faveur.

En effet, la bande $\nu(\text{OH})$ des alcools se déplace vers les grandes longueurs d'ondes ; quand on s'élève dans une série homologue, ce déplacement tend vers une limite. Un déplacement analogue s'observe quand on passe d'un alcool primaire à ses isomères secondaires et tertiaires.

Il faut souligner le fait que les associations moléculaires paraissent moins prononcées pour des corps plus ramifiés d'une même fonction. Ce rapprochement, *effet de structure et association moléculaire*, n'a nécessité qu'un nombre très restreint de travaux ⁽¹⁾.

C. — EMPÊCHEMENT STÉRIQUE ET INFRA-ROUGE

Nous venons de voir que la réactivité chimique et la faculté d'association des groupements fonctionnels semblent l'une et l'autre liées à la structure des molécules.

Ceci nous a amené à supposer que le rapprochement des équations suivantes : (1) $A + B \rightarrow AB$ et (2) $A + A \rightarrow (A \rightarrow A)$ pourrait conduire à une méthode de détermination des effets stériques.

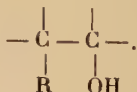
Dans ce but nous avons fait l'hypothèse : les mêmes facteurs stériques responsables du ralentissement ou de la baisse de rendement de la réaction (1) influent également sur les phénomènes d'association moléculaire ⁽²⁾.

Du point de vue expérimental on emploie un artifice qui consiste à étudier non pas le phénomène d'association mais celui de désassociation par un solvant inerte. Différentes méthodes physiques peuvent permettre d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses. *Dans tous les cas elles permettent d'éviter les effets secondaires relatifs à la structure du réactif et à la nature du milieu.* Pour nos premiers essais nous avons utilisé la technique infra-rouge.

Partie expérimentale. — Les recherches ont été effectuées en prenant comme molécules associées les β -cétols.

Pour différents β -cétols primaires et secondaires on a étudié :

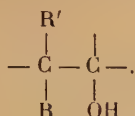
a) L'influence de l'allongement de la chaîne R :



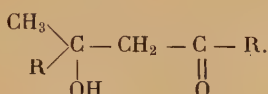
⁽¹⁾ Hückel, à partir des considérations de ce genre, a résolu le problème des isomères cis et trans du 9-décanol.

⁽²⁾ Ceci constitue une explication très simplifiée.

b) L'influence d'une double substitution :



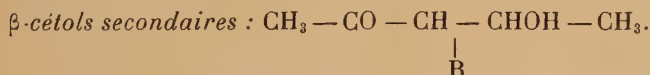
Nous avons examiné à propos des cétoles de duplication l'importance de la structure du radical R :



Une partie des recherches infra-rouges a été effectuée sur le troisième harmonique de la bande $\nu(\text{OH})$; par suite des conditions dues aux difficultés des années de guerre, les essais interrompus pour $3\nu(\text{OH})$ furent poursuivis avec le deuxième harmonique $2\nu(\text{OH})$.

Les courbes données pour la région 0,8 à 1,2 μ sont celles obtenues avec des cuves d'absorption de 20 cm. de longueur; entre 1,2 et 1,6 μ les corps purs ont été examinés sous 1 cm. et leurs dilutions dans CCl_4 sous 10 cm.

Il sera donné, dans la suite de cette étude semi-quantitative, des exemples types des enregis'rements comparables ainsi obtenus.



Si nous comparons les spectres des corps purs et des solutions dans CCl_4 , avec les concentrations 4N, 2N, 3/2N, N et 1/2N, en cétole, on constate :

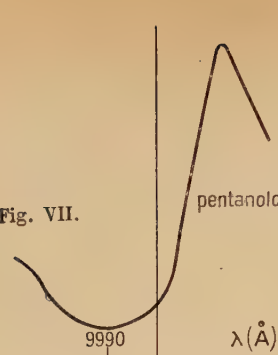
— Une diminution de l'intensité de la bande $3\nu(\text{OH})_l$ pour des concentrations égales, en cétole, lorsque R prend les valeurs successives : H, CH_3 et C_2H_5 .

— Une augmentation de la bande $3\nu(\text{OH})_v$, molécules libres, parallèle à la diminution de $3\nu(\text{OH})_l$.

Ici ces bandes sont plus intenses (à concentration égale) lorsqu'on passe d'un cétole où $\text{R} = \text{H}$ à un autre où $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

Ces phénomènes sont nettement mis en évidence par les graphiques. Ils représentent les variations d'intensité des bandes $3\nu(\text{OH})_l$ et $3\nu(\text{OH})_v$ pour 3 β -cétoles.

Fig. VII.



sol. CCl_4
1.67 N Fig. VIII.

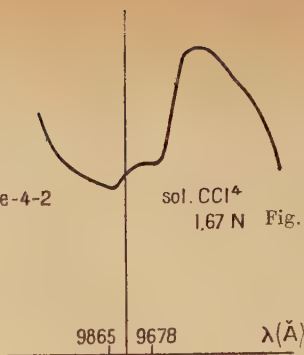


Fig. IX.

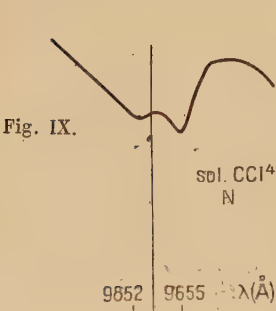


Fig. X.

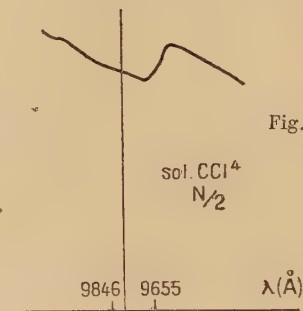


Fig. XI.

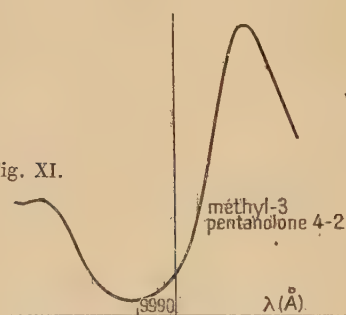


Fig. XII.

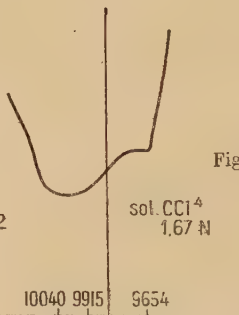


Fig. XIII.

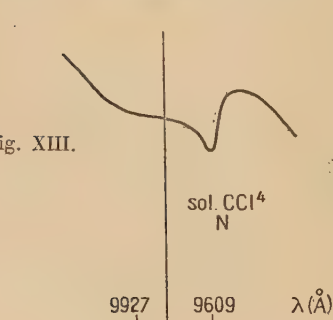
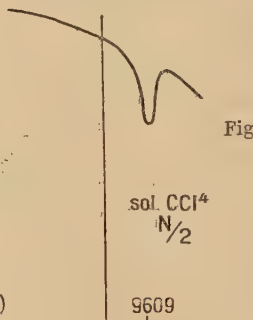


Fig. XIV.



Sur la figure suivante (XV) on voit que la pentanolone-4-2 est plus associée que la méthyl-3 pentanolone-4-2.

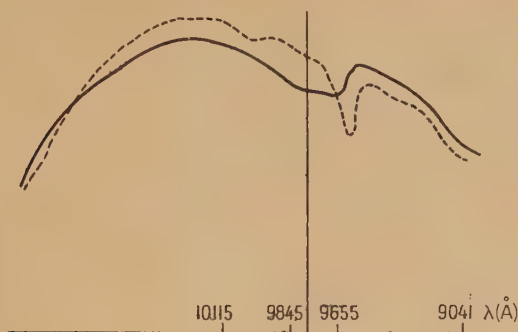
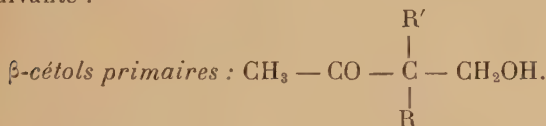


Fig. XV.

— pentanolone 4-2.
 - - - méthyl-3-pentanolone 4-2.

La diméthyl-3-3 pentanolone-4-2, préparée, n'a pu être étudiée, mais l'influence d'une double substitution est montrée dans l'étude suivante :



a) *Allongement de chaîne* : $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_5H_{11} .

b) *Double substitution* : $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$.

Ces recherches ont été faites dans la région 1-3-1,7 μ .

Une étude des dilutions nous a amené à adopter une concentration de 5 o/o de cétol dans CCl_4 . La séparation des bandes $2\nu(\text{OH})_o$ et $2\nu(\text{OH})_i$ est moins nette.

On constate une désassociation très marquée à partir de $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et des valeurs sensiblement identiques pour C_4H_9 et C_5H_{11} .

Par contre, pour $\text{CH}_3 - \text{CO} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ la bande $2\nu(\text{OH})_i$ du corps pur, qui est moins intense que celle des autres cétols primaires, décroît fortement pour la solution dans CCl_4 : une bande $2\nu(\text{OH})_i$ particulièrement intense apparaît.

Le fait que l'intensité de la bande $2\nu(\text{OH})_i$ est beaucoup plus élevée pour un corps *disubstitué* — $\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{OH}) =$ que pour un corps

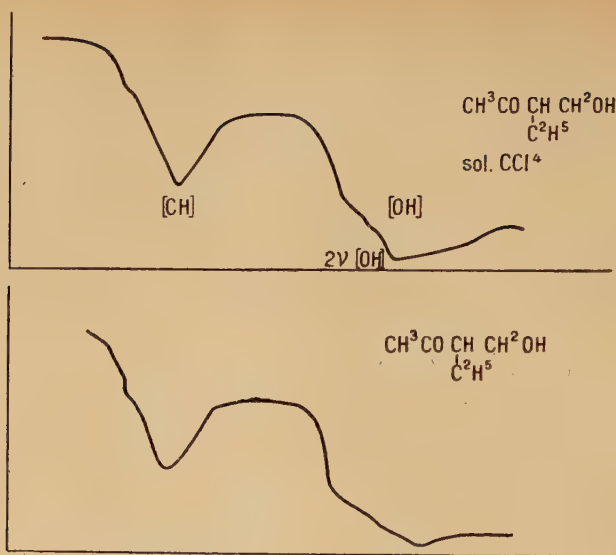


Fig. XVI et XVII.

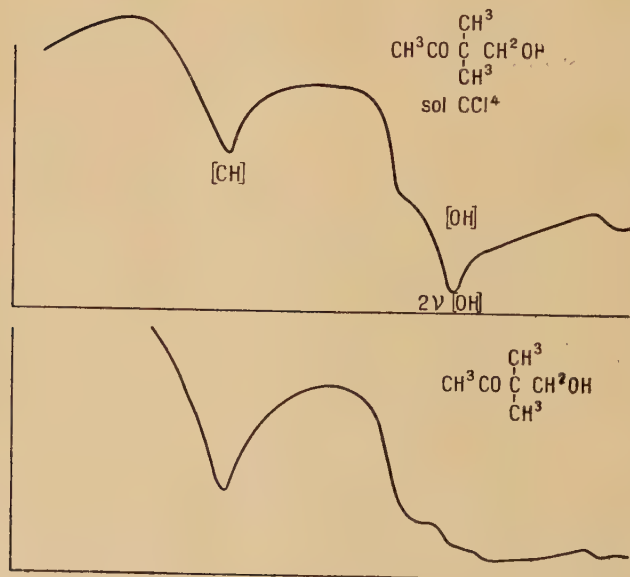
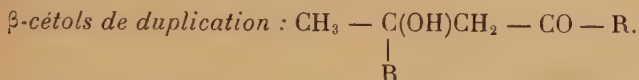


Fig. XVIII et XIX.

monosubstitué — C — (R)C(OH) = dans lequel R est un *radical très long*, montre que la méthode des associations donne des résultats conformes aux théories admises.



L'étude du diacétone-alcool et de la méthyl-3 heptanolone-3-5 dans la région de 0,8 à 1,2 μ ne met pas en évidence de différence sensible

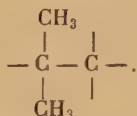
Par contre l'examen de $\nu(\text{OH})$ montre que, lorsque R = CH_3 , le cétol est beaucoup plus associé que lorsque R = C_3H_7 iso. Ce résultat pourrait constituer un argument en faveur du schéma d'association inter-moléculaire = C = O \rightarrow H — O — (1).

CONCLUSION

Nous avons montré l'influence des facteurs de structure sur l'association des β -cétols.



Elle est de beaucoup la plus importante pour une double substitution :



On peut espérer, par cette méthode qui élimine l'action du réactif et celle du milieu, pouvoir étudier les problèmes de structure relatifs à certains composés dont les propriétés chimiques sont très voisines et les comportements avec les réactifs sensiblement les mêmes. Par ailleurs il semble possible de comparer des corps dont le moins encombré ne réagit déjà plus avec les réactifs usuels, car les associations moléculaires supportent des encombrements plus importants (H — O \rightarrow H 2,5 — 2,8 Å) avant de cesser.

Si la méthode infra-rouge nécessite un matériel spectroscopique important et de qualité, elle n'exige, par contre, que peu de produits que le rayonnement infra-rouge n'altère généralement pas.

Cet examen rapide permet d'entrevoir l'utile contribution que les mesures d'association peuvent, grâce à l'infra-rouge, apporter à la

(1) Une conclusion de ce genre nécessiterait la mesure de coefficients d'absorption.

détermination de problèmes de structure parfois insolubles par les méthodes purement chimiques.

Cependant de nouvelles et nombreuses déterminations s'imposent avant de donner à ces résultats un caractère de rigueur comparable à celui des méthodes classiques qui ont dégagé la notion importante d'empêchement stérique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude systématique des condensations hydroxycarbonyliques que je viens d'exposer avait un double objectif.

Dégager des enseignements théoriques et expérimentaux qui ôtent, dans une certaine mesure, à ce domaine et en particulier à la β -céto-lisation mixte son caractère empirique.

Mettre en évidence, à propos de l'étude des fonctions carbonyle et oxhydre des β -cétols, l'influence des facteurs stériques sur le comportement des groupes fonctionnels.

I. — THÉORIE DES CONDENSATIONS HYDROXYCARBONYLIQUES

A partir de résultats expérimentaux et en m'inspirant des conceptions modernes de la chimie organique, prototropie et « catalyse acide-base », j'ai proposé une théorie des condensations hydroxycarbonyliques effectuées en milieu basique (aldols, cétols mixtes, cétols de duplication).

a) L'adoption d'un mécanisme commun aux différents types de condensation m'a permis de les comparer et d'interpréter certaines différences importantes signalées lors de la duplication d'aldéhydes et de cétones et de la céto-lisation mixte.

b) Ce schéma adopté, j'ai mis en évidence l'influence et l'importance d'un *paramètre d'orientation*, qui dépend de l'action conjuguée d'un effet de catalyse (énolisation et polarisation) et d'un effet stérique. Ce paramètre d'orientation se réduirait, pour le milieu basique, au seul effet stérique, hypothèse formulée à partir des règles précises que j'ai proposées pour les céto-lisations mixtes et de duplication.

Je les rappelle ici ainsi que celle de Lieben sous la forme d'un énoncé général qui englobe également les phénomènes d'aldolisation,

RÈGLE DE LA β -HYDROXYCARBONYLATION. — L'union de deux molécules carbonylées s'effectue toujours par un carbone situé en α du groupe $C=O$.

Δ_1 *Aldolisation mixte* : La molécule associante d'aldéhyde est celle qui est la plus substituée en α du carbonyle (Lieben).

Δ_2 *Cétolisation de duplication* : Les cétones se condensent au contraire par le carbone le moins substitué.

Cétolisation mixte : La molécule associante suit l'une ou l'autre des règles précédentes.

Cétone + aldéhyde à chaîne droite : Règle de Lieben (Δ_1).

Cétone + aldéhyde à chaîne ramifiée (¹) : Règle des β -cétols de duplication (Δ_2).

II. — CÉTOLISATION MIXTE ET β -CÉTOLS

a) Après avoir schématisé l'état des connaissances actuelles sur les techniques de cétolisation mixte, j'ai étudié les réactions de condensation, type Powell, de l'acétone et de la méthyléthylcétone avec l'éthanal introduit à l'état gazeux dans le milieu « cétone + catalyseur » d'une part, et le méthanal en solution alcoolique d'autre part.

1° J'ai distingué un certain nombre de facteurs susceptibles d'influer sur la réaction ; j'en ai précisé le rôle et l'importance, arrivant aux conclusions suivantes :

— Pour des concentrations usuelles en catalyseur (potasse 1 o/o) le rendement de la cétolisation mixte est diminué par des réactions secondaires. Il croît lentement avec le rapport moléculaire cétone-éthanal.

— Pour des concentrations plus faibles de catalyseur, par exemple 0,360 o/o, les réactions secondaires sont presque supprimées, le rendement en cétol devient à peu près indépendant du rapport moléculaire.

— Les rendements en pentanolone-4-2 et en méthyl-3-pentanolone-4-2 sont, par rapport aux expériences décrites, sensiblement augmentés et passent de 50-60 o/o à 80-85 o/o.

(¹) Cette règle s'entend pour des aldéhydes ramifiés en α . L'empêchement stérique décroissant pour des aldéhydes substitués en γ et δ peut-être constaterait-on des cétolisations qui s'effectueraient selon la règle de Lieben.

2° Etudiant la préparation des β -cétols primaires j'ai préféré l'emploi des solutions alcooliques de formaldéhyde aux solutions aqueuses.

J'ai utilisé cette technique pour les condensations avec les cétones suivantes : acétone, butanone-2, pentanone-2, méthyl-2, butanone-2, pinacolone, heptanone-2, octanone-2.

Certains des cétols obtenus n'avaient pas encore été décrits.

b) Une étude des propriétés des β -cétols mixtes (dissociations, déshydratation, dérivés caractéristiques) a été effectuée. Pour obtenir les dérivés cristallisés des cétols, j'ai fait appel à deux réactifs récents :

Le paraiodobenzhydrazide,

La paracarboxyphénylhydrazine.

c) Une méthode satisfaisante de préparation des β -glycols a été mise au point par hydrogénation de dix β -cétols.

J'ai utilisé, à cet effet, le nickel de Raney activé par le platine selon la méthode de Delépine et Horeau que j'ai préférée à celle de Lieber et Smith.

Les cétols primaires, secondaires et tertiaires qui ont ainsi été hydrogénés permettent d'obtenir des glycols, avec des rendements de 70 à 95 o/o.

III. — ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES ET EFFETS STÉRIQUES

a) L'étude infra-rouge des β -cétols primaires, secondaires et tertiaires, à l'état pur et en dilution dans CCl_4 , permet de conclure à l'existence d'associations inter-moléculaires provoquées par des « liaisons hydrogènes ».

b) J'ai également démontré l'existence de ces associations moléculaires, par la « méthode à l'ortho-chlorophénol », technique infra-rouge que j'ai proposée antérieurement.

c) L'hydrogénation catalytique des cétols met en évidence des effets très nets d'empêchement stérique par les groupements alcoyles du carbonyle.

d) En me basant sur de tels phénomènes, j'ai développé une préparation originale de la méthylisopropylcétone par une réaction organomagnésienne anormale.

e) J'ai montré que la « *liaison hydrogène* » est suffisamment sensible aux influences stériques pour que, par son étude infra-rouge, il soit possible de déterminer ces effets qui limitent les réflexes fonctionnels de certaines molécules.

Cette méthode que j'espère être à même de développer élimine l'action particulière des réactifs utilisés pour les mesures classiques d'empêchement stérique. Il semble que son domaine soit plus étendu que celui de ces derniers.

BIBLIOGRAPHIE

1. PECHMANN. — *Ber.*, 1889, **22**, 2214.
2. H. GAULT. — *Exposé de titres*, Gauthier-Villars, Paris, 1941.
3. J.-E. DUBOIS. — *C. R.*, 1947, **224**, 1018; *C. R.*, mai 1947.
4. GRIGNARD et FLUCHAIRE. — *Ann. Chim.*, 1928 [9], **10**, 6.
GRIGNARD et COLONGE. — *C. R.*, 1932, **194**, 929.
5. BARBIER et BOUVEAULT. — *C. R.*, 1894, **118**, 198; 1895, **120**, 269.
6. NEF. — *Ann.*, 1897, **298**, 202.
7. MAC-LEOD. — *Am. Chem. Soc. J.*, 1907, **37**, 20.
8. BODENDORF et KORALEWSKI. — *Arch. der Pharm.*, 1933, 101.
9. H. GAULT. — *C. R.*, 1946, **222**, 396 et (2).
10. H. GAULT et RUMPF. — *C. R.*, 1946, **222**, 499.
11. LOWRY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**, 809-905.
12. INGOLD. — *Chem. Rew.*, 1934, **15**, 225.
13. PRÉVOST et KIRMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 194.
PRÉVOST. — *Ibid.*, 1936, 1666.
14. HALLER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922 [4], **32**, 1073.
WADANOW. — *Ber.*, 1934, **67**, 191-197.
DAWSON. — *J. Chem. Soc.*, 1901, 1860; 1910, **97**, 2040; 1927, **213**, 756;
1928, 248.
DAWSON et DEAN. — *Ibid.*, 1926, 2872.
15. BRONSTEDT. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, **42**, 718; *Trans. Faraday Soc.*, 1928, **24**, 630.
16. LOWRY. — *Chem. and Ing.*, 1923, 42-43.
17. KUHN et JACOB. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **113**, 389.
EULER. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1174.
18. LOWRY. — *Ibid.*, 1927, **129**, 2563.
19. BRONSTEDT et GUGGENHEIM. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 2554.
20. DAWSON et POWIS. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 2135.
LAPTORTH. — *Ibid.*, 1908, **93**, 2197.
21. INGOLD. — *Ibid.*, 1933, 1125.
22. R. HAUSER et D. BRESLOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **61**, 793.
23. HANTSSCH et V. LANGBEIN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1932, **204**, 193.
24. WADANOV, TROGUS et HESS. — *Ber.*, 1934, **67**, 174; *loc. cit.* [14].
25. PAULING et SCHERMANN. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 606.
26. D. P. STEVENSON, BURHAM et SCHOMACKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2923.
27. D. P. STEVENSON, LUVALLE et SCHOMACKER. — *Ibid.*, 1939, **61**, 2508.
28. SIDGWICK. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 697.
29. C. K. INGOLD. — *Chem. Rew.*, 1934, **15**, 243.
30. INGOLD et SHOW. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 2918.
31. DIPPY et WILLIAM. — *Ibid.*, 1934, **56**, 2039.
32. DIPPY. — *Ibid.*, 1938, **140**, 1222.
33. DIPPY. — *Ibid.*, 1926, 376.

34. AYLING — *Ibid.*, 1938, 140, 1014.
35. BENNETT et MOSSES. — *Ibid.*, 1930, 2364.
36. M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R.*, 1944, 219, 515-517.
37. EVANS. — *J. Chem. Soc.*, 1936, 785.
38. AYLING. — *Ibid.*, 1938, 1016.
39. B. EISTERT. — *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart, 1938.
40. GRIGNARD et ABELMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1940 [4], 638.
41. BATAIN et SLAVINER. — *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1937, 7, 202.
42. ZAKI. — *J. Chem. Soc.*, 1928, 983.
DAWSON et WEATHLEY. — *Ibid.*, 1910, 97, 2048.
43. U. S. A., 1933, Patent, 1 926 567.
44. P. CHARPENTIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1407.
45. CORNUBERT. — Conférence Soc. Chim., 1924.
46. DOLIQUE. — *Traité de Grignard*, 8, 1, 97.
47. COLONGE. — *Thèse Lyon*, 1934.
48. COOMBS et EVANS. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 1295.
49. KEHRMANN. — *Ber.*, 1888 [21], 33, 15.
50. HAENSZER et C. BRUGGER. — *Deut. Chem. Gesell.*, 1944, 77, 152.
51. HARRIES et MULLER. — *Ber.*, 1902, 35, 968.
52. CLAISEN. — *Ann. Phys. Chim.*, 1898, 322.
53. SOURMINE. — *J. Russe de Chim.*, 1935, 5, 1639.
54. WURTZ. — *C. R.*, 1872, 74, 1361; 1876, 76, 1165.
55. FRANKE et KOHN. — *Monatsch.*, 1899, 20, 876.
56. SALKIND. — *J. Soc. Chim. Phys. Russe*, 37, 484-492.
57. PALOMA. — *Ann. Acad. Sci. Fennicæ* [4], 1, 104.
58. BAYER et Co. — *D. R. P.* 223.
59. L. A. MORGAN et HOLMES. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 2267.
60. GERMANN. — *C. R.*, 1936, 203, 586.
61. POWELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2514.
62. POWELL, MURRAY et BALDWIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1153.
63. POWELL et BALDWIN. — *Ibid.*, 1936, 58, 1851.
64. FRANKE et KOEHLER. — *Ann. Chim.*, 433, 314-329.
65. THOMS et KAHRE. — *Arch. der Pharm.*, 1925, 263, 241.
66. KYRIDÈS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 55, 5431.
67. COLONGE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1917, 41, 325.
68. GRIGNARD et DUBIEN. — *Ann. Chim.*, 1924, 10, 282.
69. HEILMANN. — *Thèse Doctorat Lyon*, 1928.
70. PASTUREAU et ZAMENHOFF. — *C. R.*, 1926, 182, 323.
71. ECCOT et LINSTAD. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 132, 905.
72. LAURENT. — Diplôme d'Etudes Supérieures Grenoble, 1939.
73. LOCQUIN. — *Ann. Chim.*, 1932 [9], 19, 32.
74. HOASENS. — *Centr. Ann.*, 276, 759.
75. TOLLENS et WIEGAND. — *Lieb. Ann.*, 265, 316.
76. G. MORGAN et HOLMES. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 2664.
77. WERNER. — *J. Pharm. Chim.*, 1904, 20, 196.
78. MULLER. — *D. Ch. Gesell.*, 54, 1142-1148.
79. CARLETON ELLIS. — *Amer. Pat.*, 1502-495.
80. BAEYER et Co. — *D. R. P.* 223-207. *Frdl* 10-1043.
81. H. GAULT et GERMANN. — *C. R.*, 1933, 197, 601.
82. L. A. GERMANN. — *C. R.*, 1936, 203, 586.

83. VAVON, DULOUP, LOZARCH. — *Manipulations de Chim. Org.*, Masson, 1946.
84. J. DÉCOMBE. — *C. R.*, 1936, **203**, 1077.
85. VAVON et DÉCOMBE. — *C. R.*, 1942, n° 8, 2 (4).
86. IVANOFF et SPASSOFF. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935 [2], **5**, 816.
87. Y. BARNAUD. — Diplôme d'Etudes Supérieures Grenoble, 1947.
88. HILL et FLOSDORF. — *Synthèses Org.*, Masson, 1935.
89. BOUVEAULT et LOCQUIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 588 et 1156.
90. JOHNSON et HAGER. — *Synthèses Org.*, Masson, 1935.
91. WINSTEIN et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **2**, 1461.
92. BRADY. — *J. Chem. Soc.*, 1931, **1**, 133.
93. HIDDLE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **6**, 454.
94. ALLEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930 [11], **52**, 2955.
95. G. DE GAUDEMARIS. — Diplôme d'Etudes Supérieures Grenoble, 1947.
96. SAH et CHANG LIN. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 349.
97. STÉPANOFF. — *Ber.*, 1906, **39**, 406, 6.
98. BROGIN et ROSANOFF. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 711.
99. VEIBEL et HANGE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 1506.
100. STUTSMAN et HOMER ADKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 3363.
101. DELÉPINE et HOREAU. — *C. R.*, 1935, **201**, 1301; *Bull. Soc. Chim.*, 1937, [5], **4**, 31.
102. LIEBER et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **58**, 2170.
103. R. HEILMANN, J.-E. DUBOIS et L. BÉRÉGI. — *C. R.*, 1946, **223**, 735.
104. IPATIEFF. — *B.*, 1912, **45**, 3223.
105. VAVON. — *Ann. Chim. Phys.*, 1914, **1**, 178.
106. SPRAGUE et ADKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2671.
107. FISCHER et CHITTENDEN. — *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 869.
108. SPRAGUE et ADKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939.
109. ADKINS et KRAMER. — *Ibid.*, 1931, **53**, 1093.
110. DUPONT et DARMON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 1208.
111. DUPONT et DARMON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 1209.
112. VAVON. — *Méthode d'hydrogénation*, 64.
113. HUCKEL, DATOV et SIMMERSBACK. — *Z. Phys. Chem.*, 1940, **186**, 129.
114. R. FREYMANN. — Exposé d'ensemble. *J. Physique*, 1938, 517; 1939, 1.
115. LASSETTRE. — *Chem. Rev.*, 1937, **20**, 259.
116. L. PAULING. — *The nature of the chemical bond*, 2nd edition, 1940, chap. IX.
117. WERNER. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1902, **322**, 261.
118. VAVON et MONTHÉARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 551.
119. HOYER. — *Z. für Elektrochemie*, 1943, **49**, 97-135.
- 120-121. BRIEGLES. — *Z. Phys. Chem.*, B, 1939, **43**, 357.
122. BAUER et MAGAT. — *J. de Phys. et Radium*, 1938, **9**, 319.
123. HIBBERT, WULF et LIDDEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 548.
124. ERREHRA et MOLLET. — *J. Phys. et Radium*, 1935 [7], 281.
125. J.-E. DUBOIS. — *C. R.*, 1944, **219**, 333.
126. MARTIN. — *Trans Faraday Soc.*, 1940, **36**, 897.
127. HILBERT, HENDRICKS, WULF et LIDDEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 548.
- 127 bis. R. FREYMANN et R. HEILMANN. — *C. R.*, 1944, **219**, 415.

128. R. FREYMAN. — *Ann. Phys*, 1933, **20**, 243.
129. R. HEILMANN et R. FREYMAN. — *Ann. de l'Université de Grenoble*, 1943, **19**, 1.
130. J.-E. DUBOIS. — Diplôme d'Etudes Supérieures Grenoble, 1945.
131. J.-E. DUBOIS. — *C. R.*, 1944, **219**, 359-361.
132. BADGER et BAUER. — *J. Chem. Phys.*, 1936 [4], 469.
133. VAVON. — *Traité de Chim. Org.*, Masson, **2**, *Exposé d'ensemble sur l'empêchement stérique*, 851.
134. SMITH. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 1174.
135. PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 602.
136. BILTZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1899, **29**, 249.
137. STEURER et K. L. WOLF. — *Ibid.*, 1938, **339**, 101.
138. HUCKEL, KUNSTAT et PREUSS. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1935, **517**, 229.
-

LIVRE NOUVEAU

Chimie minérale, théorique et expérimentale (Chimie électronique), par F. GALLAIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. Préface de P. PASCAL, Membre de l'Institut. 1 volume relié. 810 pages, nombreuses figures. Masson et C^{ie}, Paris, 1950. Prix : 2 800 francs.

La chimie a perdu le caractère descriptif qu'elle avait au début du XIX^e siècle. Elle doit cette évolution aux développements de la théorie atomique, à l'introduction de la thermodynamique, puis à l'apport de la théorie électronique et de la mécanique ondulatoire. Après avoir décrit les phénomènes chimiques, elle les a expliqués qualitativement et, depuis peu d'années, elle en fournit un aspect quantitatif. La notion de valence, notamment, a cessé de relever de la philosophie chimique ou du pur symbolisme, pour acquérir une signification précise qui doit être reliée à des transferts, des échanges ou des prêts d'électrons. La forme et le nombre des liaisons chimiques possibles d'un élément sont devenus prévisibles théoriquement à partir de la structure électronique d'un atome, de même que la théorie électronique permet de prévoir, à partir de la position d'un élément dans la classification périodique, la probabilité de formation de tel ou tel autre type de liaison dans ses combinaisons. En se basant sur ces considérations, l'auteur a réalisé une présentation de la chimie minérale cohérente et raisonnée qui séduira les étudiants, et même les Professeurs, et qui rompt avec les anciennes traditions. L'ouvrage débute par des généralités qui constituent un court, mais indispensable, exposé de chimie générale traitant des lois fondamentales, de la théorie atomique, de l'état gazeux et de l'état dissous, de la symbolique chimique, de la classification périodique avec les éléments radio-actifs et les isotopes, de la constitution de l'atome et des relations de la structure atomique et de la classification périodique des éléments, de la théorie électronique de la valence. Viennent ensuite l'énergétique des réactions chimiques, la cinétique chimique, les équilibres chimiques et leurs lois, les équilibres ioniques, la tauto-

mérie et la mésomérie, la loi des phases. Une seconde partie est consacrée à l'étude des éléments en suivant les groupes et sous-groupes de la classification périodique avec pour guide la structure électronique des atomes. L'effort de mémoire se trouve évité en procédant non pas à une étude des caractères individuels, mais en examinant les caractères généraux de tous les éléments constituant un groupe ou un sous-groupe. Chaque partie descriptive est précédée d'un exposé théorique de chimie électronique et les formules de constitution des combinaisons sont largement explicitées. Des exposés généraux sont effectués à propos de l'étude de certains éléments, par exemple : les phénomènes d'oxydo-réduction à propos de l'hydrogene, les généralités sur les complexes imparfaits à propos du chrome et du fer, les généralités sur les complexes parfaits à la suite du cobalt. Une bibliographie de livres judicieusement choisis complète chaque chapitre. L'édition est parfaite et la présentation impeccable.

G. C.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 2^e TRIMESTRE, N^o D'ORDRE 1303, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N^o 2334. — 6-1951.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SORPTION DE LA VAPEUR D'EAU PAR LA CELLULOSE

Par B. GRINBERG

SOMMAIRE

Ce travail comprend trois parties :

1° Description du dispositif expérimental réalisé.

2° a) Une étude systématique de la sorption de la vapeur d'eau par diverses hydrocelluloses et par les micelles de la cellulose. Cette étude a pour objet de déterminer l'influence sur la sorption de la durée de l'attaque sulfurique d'une part, et d'autre part le comportement des micelles.

b) Une étude de la sorption de la cellulose soumise à l'action des ultrasons.

3° Une étude de l'influence sur la sorption par la cellulose régénérée des conditions de préparation. Les viscoses utilisées étaient préparées à partir d'alcali-celluloses vieilles pendant des temps différents. Chacune de ces viscoses était ensuite mûrie jusqu'à la limite de filabilité, les filaments étant préparés à différents stades du mûrissement.

INTRODUCTION

La fixation de gaz et de vapeurs, et tout particulièrement de la vapeur d'eau par la cellulose, a été étudiée par de nombreux chercheurs en raison de la grande importance aussi bien pratique que théorique de ce phénomène. Celle-ci tient au fait que la présence de

Ann. de Chim., 12^e série, t. 6 (Juillet-Août 1951).

31

Publication périodique bimestrielle éditée avec le concours

Centre National de la Recherche Scientifique.

molécules d'eau modifie considérablement un certain nombre de propriétés fondamentales de la cellulose : elle facilite la pénétration des réactifs, augmente la conductivité électrique, change les propriétés mécaniques (charge à la rupture, etc.); par toutes ces conséquences, le phénomène de sorption intéresse les nombreux utilisateurs de la cellulose. Du point de vue théorique, la fixation de la vapeur d'eau soulève un certain nombre de problèmes longuement débattus ces vingt dernières années, et qui ne peuvent encore être tous considérés comme résolus de façon satisfaisante. Comment se distribuent — spatialement — les molécules d'eau qui pénètrent la cellulose, et cette distribution dépend-elle de l'inhomogénéité structurale, quelle est la nature de l'interaction entre ces deux substances? tels sont les principaux problèmes théoriques soulevés par ce phénomène.

RAPPEL DES NOTIONS FONDAMENTALES RELATIVES A LA SORPTION DES VAPEURS ET DES GAZ

Entre un solide mis en contact avec une vapeur et cette vapeur, un état d'équilibre s'établit : des molécules de la vapeur sont fixées par le solide. Le terme général de sorption (proposé par McBain en 1909) qui ne préjuge ni la nature des forces mises en jeu, ni plus généralement la façon dont se fait la fixation, désigne le phénomène global.

Les molécules de vapeur « sorbées » peuvent être fixées à la surface du solide; il y a *adsorption* : physique dite de Van der Waals ou chimique dite activée.

Si la sorption se fait dans le corps du solide, il y a *absorption*. Ici encore deux possibilités : ou bien la vapeur est simplement dissoute, formant une solution solide, ou bien elle réagit avec le solide pour former un composé.

Il peut se faire que deux ou plus encore de ces éventualités se produisent simultanément. L'interprétation théorique du phénomène global observé est alors délicate; cela est le cas très probablement de la cellulose et de la vapeur d'eau où l'inhomogénéité structurale de la cellulose complique l'éclaircissement du phénomène.

L'étude expérimentale de la sorption peut être faite par différentes méthodes que l'on trouve décrites et discutées en particulier dans un certain nombre d'ouvrages généraux (1, 2, 3).

Ce que l'on détermine c'est, en dernier ressort, pour des conditions de température et de pression données et en fonction de celles-ci, le poids de vapeur sorbée. Celui-ci dépendant simultanément et de la température du solide et de la pression de la vapeur, on maintient

constant l'un de ces facteurs et l'on fait varier l'autre. Le plus communément — et c'est ce qui a été fait au cours de ce travail — on opère à température constante.

La forme de ces isothermes dépend de la nature des corps mis en présence et des réactions en jeu ; c'est à partir de ces courbes qu'il est possible quelquefois de tenter l'explication du phénomène.

Dans le cas de l'adsorption de Van der Waals les isothermes expérimentales que l'on trouve dans la littérature sont toujours de l'un des types représentés sur la figure 1.

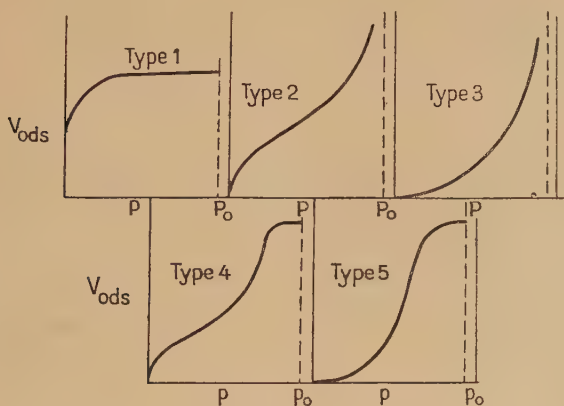


Fig. 1.

Le type 1 correspond à l'adsorption d'une couche monomoléculaire : son expression analytique a été donnée par Langmuir (4). La sorption limite correspond au recouvrement total de la surface de l'adsorbant.

Le type 2 — en S — correspond à un assez grand nombre de systèmes binaires et en particulier au système cellulose-vapeur d'eau. Les autres types correspondent entre autres respectivement aux systèmes suivants :

Type 3 : gel de silice-brome.

Type 4 : benzène-gel d'oxyde ferrique.

Type 5 : vapeur d'eau-charbon actif.

Dans le cas de la chemisorption on n'a observé jusqu'ici qu'un seul type d'isotherme (type 1).

Les premières tentatives théoriques de donner, à partir de certaines hypothèses, une expression analytique aux isothermes du type 2 sont

dues à Boer et Zwikker (5) puis à Bradley (6) : ces auteurs supposent une adsorption multicouche et font intervenir une hypothèse relative à la polarisation des molécules qui n'est plus admise. Diverses autres théories ont été élaborées pour rendre compte des différents types d'isothermes ; leur domaine de validité est toujours très restreint. Plus récemment, Brunauer, Emmett et Taylor (7) ont tenté d'unifier les diverses théories en une seule ; ils supposent une adsorption par couches successives et des liaisons par des forces analogues à celles de Van der Waals. Les cinq types d'isothermes correspondent respectivement à des cas particuliers d'une équation générale. Cette théorie fait en outre intervenir, en cours de calcul, des hypothèses accessoires sur les propriétés de condensation et d'évaporation des différentes couches adsorbées. L'équation fondamentale s'écrit :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}.$$

v : volume total adsorbé ; v_m : volume correspondant à la première couche ; p_0 : pression saturante ; c : constante liée à l'énergie de liaison de la première couche et de l'adsorbant.

Certaines isothermes sigmoïdes particulières se retrouvent par cette équation mais non celle de la cellulose et de la vapeur d'eau ; ce qui confirme bien qu'il ne s'agit pas dans ce cas d'un simple phénomène de sorption superficielle même en couches monomoléculaires successives.

ISOTHERMES DE SORPTION

DE LA VAPEUR D'EAU PAR LA CELLULOSE

Ces isothermes sont en général tracées en exprimant la teneur en eau calculée en o/o ($s = \frac{p \cdot 100}{p_0}$ où : p_0 = poids initial de la cellulose sèche, p = poids d'eau sorbée) en fonction de l'humidité relative H. R. exprimée elle aussi en o/o (1). C'est le mode de représentation qui a été utilisé au cours de ce travail.

Ce sont les travaux fondamentaux de Urquhardt et Williams (8) et de Urquhardt et Eckersall (9) qui ont mis pour la première fois en

(1) L'humidité relative H. R. est le rapport $100 \frac{p}{p_t}$; p : pression de la vapeur d'eau ; p_t : pression saturante à la température de l'isotherme. Au cours du présent travail, les isothermes ont été tracées à 20° C ; p_{20} : 17,535 mm. Hg (d'après les I. C. T.).

évidence les caractéristiques fondamentales des isothermes de sorption de la cellulose. Les nombreux travaux d'autres auteurs qui ont suivi (10, 11, 12, 13, 14) ont complété et confirmé les résultats essentiels obtenus par les précédents. Cet ensemble de recherches a permis de dégager les caractères constants des isothermes de la cellulose qui, rapidement résumés, sont les suivants :

1) L'isotherme est toujours une sigmoïde quelle que soit la nature de l'échantillon dont l'aspect général est donné par la figure 2.

Cette courbe comprend deux parties à concavités respectivement opposées raccordées par une partie approximativement rectiligne allant de 10 o/o environ H. R. à environ 65 o/o H. R. Il est remarquable que les isothermes de systèmes aussi différents que eau-protéines (16), eau-TiO₂ (17), eau-SO₄H₂ et eau-PO₄H₃ (19) soient des sigmoïdes d'aspect très voisin de celui de la cellulose.

2) La capacité de sorption des celluloses varie avec leur origine. Elle dépend aussi des traitements qu'on leur a fait subir ; de ceux-ci la mercerisation, qui accroît considérablement l'hygroscopicité, est la plus efficace. Rangées dans l'ordre de sorption croissante, les celluloses se classent comme suit : rayonne à l'acétate — coton blanchi — coton mercerisé — rayonne de viscose. La pulpe de bois a une capacité légèrement supérieure à celle du coton.

3) Lorsque, partant d'un point quelconque d'une isotherme, on se déplace dans le sens des humidités décroissantes, l'isotherme de « désorption » ainsi parcourue ne coïncide pas avec la première, mais se place toujours au-dessus. Ce phénomène d'hystérèse, dû à la rétention d'une partie de l'eau sorbée, montre que l'état final atteint n'est jamais qu'un état de faux équilibre.

4) Urquhardt et Williams (8) ont mis en évidence le fait suivant : dans un domaine d'humidité relative assez étendu (5 à 65 o/o environ), le rapport de la sorption de la cellulose mercerisée à celle du coton naturel est sensiblement constant. On peut donc définir pour la cellulose mercerisée, pour chaque valeur de l'humidité relative, une sorption relative s_r et dans le domaine précité, une sorption relative moyenne s_{rm} , la sorption moyenne du coton naturel étant prise comme

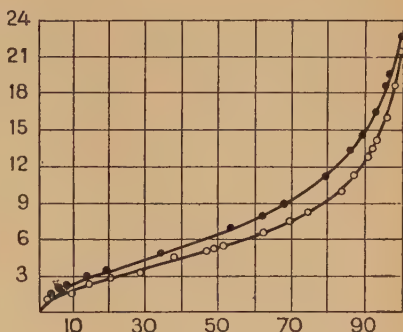


Fig. 2.

unité. Pour les rayones, la constance de la sorption relative est moins bonne; en fait, elle passe par un maximum pour 30 o/o H. R. Cependant, on a coutume de parler de la sorption relative moyenne qui permet de caractériser, en première approximation, et de comparer les différentes fibres.

5) La variation de température déplace naturellement les isothermes.

SORPTION DE LA CELLULOSE EN RELATION AVEC LA CRISTALLINITÉ

I. — STRUCTURE CRISTALLINE DE LA CELLULOSE. — Les fibres de cellulose, quelles que soient leur nature ou leur origine, provoquent une diffraction sélective des rayons X, tout comme le ferait une substance cristalline. Les maxima qui se présentent sous forme de cercles, de taches ou de croissants se détachent sur un fond continu. On attribue à une partie « cristallisée » de la cellulose l'énergie diffractée dans les maxima du diagramme; la partie restante de la fibre dite amorphe est responsable du fond continu. Les angles de diffraction sont indépendants de l'origine de la cellulose; le système cristallin et les paramètres de ce système sont les mêmes pour toute la cellulose, et caractéristiques par conséquent de la cellulose. Il est possible, comme l'ont montré Hess et ses collaborateurs (20), de faire disparaître les maxima diffractés par une cellulose en soumettant celle-ci à l'action d'un broyeur vibrant à billes de porcelaine. La poudre de cellulose « amorphe » ainsi obtenue donne aux rayons X un diagramme réduit à un seul fond continu. On peut provoquer la réapparition des maxima de diffraction, donc la recristallisation au moins partielle de cette poudre amorphe, par humectation à l'eau (20, 21, 22).

On admet que ce sont des domaines submicroscopiques à structure réticulaire tridimensionnelle qui contribuent à la diffraction sélective. Ces « cristallites » ne constituent pas un ensemble discret d'unités enrobées dans un magma amorphe; les fibres de cellulose sont un assemblage plus ou moins ordonné de longues chaînes macromoléculaires formant une masse continue. Les zones dites amorphes et celles dites cristallines se différencient par l'ordonnancement plus ou moins régulier des chaînes. Une grande variété de structures est possible: arrangement de chaînes droites quasi-parallèles avec ordre latéral plus ou moins parfait, molécules orientées ou enroulées au hasard et assemblées. Entre les régions les plus ordonnées (dites cristallines) et celles où l'ordre est insuffisant pour donner lieu à diffraction sélective, la transition est continue; aussi est-il vain de parler, comme l'ont fait certains auteurs (27) d'un état supplémentaire

mésomorphe. Toutefois, malgré la continuité de cette transition, il est commode de parler des domaines amorphes et des domaines cristallisés de la cellulose, étant entendu que cette terminologie n'est que schématique et ne correspond que d'une façon approximative à la réalité.

La « cristallinité » d'une cellulose est définie comme la teneur en partie cristallisée, exprimée en o/o de la masse hétérogène (amorphe + cristalline) totale. Un certain nombre de propriétés de la cellulose, et au premier chef ses qualités mécaniques, sont liées à cette cristallinité. On conçoit dans ces conditions l'importance que présente, du point de vue pratique, tout moyen qui permettrait de mesurer la cristallinité des celluloses ou de comparer entre elles les cristallinités respectives des diverses celluloses.

Un certain nombre de méthodes ont été proposées à cette fin.

a) *Méthodes chimiques*. — Toutes (23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31) elles dérivent de cette hypothèse de Hess et Trogus (30) qu'il existe pour la cellulose des réactions topochimiques hétérogènes, beaucoup plus rapides dans la partie amorphe que dans la partie cristalline. D'où possibilité d'évaluer la cristallinité, soit à partir des courbes de vitesse de réaction, soit à partir de la détermination de l'instant fin d'attaque de la zone amorphe. Le choix de la réaction varie avec les auteurs : hydrolyse par attaque acide (24, 25, 26, 27) ; oxydation par acide périodique (31) ; thallation par éthylate thallique (23). Les résultats qu'on peut relever dans la littérature ne concordent généralement pas de façon satisfaisante, et cela se comprend. Car si l'on conçoit bien que la cellulose amorphe puisse être plus attaquable que la cristallisée, il est naturel de penser que « l'accessibilité » respective de ces deux celluloses dépend des dimensions moléculaires, donc de la nature, du réactif employé. C'est la plus grave objection qu'on puisse faire *a priori* aux méthodes chimiques ; pour la lever, il faudrait pouvoir extrapoler à un liquide de volume moléculaire nul ne gonflant pas la cellulose et ne pénétrant pas les cristallites. La partie de la cellulose accessible à ce réactif ne serait alors effectivement que l'amorphe ; mais une telle définition de cette cellulose, proposée par Assaf, Haas et Purves (23), ne repose que sur une vue de l'esprit et ne présente pour le moment pas d'intérêt pratique.

b) *Méthodes physiques*. — Elles reposent sur la détermination de l'une des grandeurs suivantes :

Sorption de vapeur d'eau.

Densité.

Différence entre le taux d'orientation des composantes amorphe et cristalline.

Intensité diffractée sélectivement par les rayons X.

On ne parlera ici que de la première de ces méthodes.

II. — SORPTION ET CRISTALLINITÉ. — D'après P. H. Hermans (15) seule la composante amorphe de la cellulose serait responsable de la sorption; cette composante serait la même dans toutes les fibres et seule la teneur en cette composante varierait d'une fibre à l'autre. C'est sur cette hypothèse que repose la détermination de la cristallinité à partir de celle de la sorption. Cette hypothèse s'appuie sur le fait d'expérience suivant que la sorption relative, pour une cellulose donnée, est pratiquement constante dans un domaine d'humidité relative étendu. A ce phénomène de sorption sélective, on donne l'interprétation suivante : les valences secondaires et les autres forces moléculaires superficielles sont moins saturées dans la composante amorphe que dans la cristallisée, et peuvent par conséquent lier plus ou moins fortement les molécules étrangères.

La sorption étant fonction uniquement de la composante amorphe peut être prise comme mesure relative approchée de cette dernière. Ainsi deux celluloses, caractérisées respectivement par une sorption relative moyenne s_{rm_1} et s_{rm_2} , ont leur teneur en composante amorphe dans le rapport : s_{rm_1}/s_{rm_2} .

Il est clair cependant qu'il ne peut s'agir là au mieux que d'une évaluation approchée en raison principalement des faits suivants.

En premier lieu, le concept de composante amorphe recouvre en fait une infinité de structures comprises entre les états extrêmes : cristallin et complètement désordonné. L'accessibilité de ces composantes amorphes différentes est nécessairement différente si l'on admet que celle de la composante cristalline est nulle.

De plus il est établi aujourd'hui (32, 33) que l'eau peut pénétrer dans le domaine ordonné de la cellulose native. Ce fait impose une correction que Hermans et Weidinger estiment toutefois être légère. Champetier et Viallard (45) ont par ailleurs montré que l'eau lourde échange son deuterium contre les atomes hydrogènes des trois hydroxyles des résidus glucose, et ceci aussi bien dans la partie cristalline que dans la partie amorphe. Il est difficile de concevoir que l'eau légère ne puisse pénétrer là où pénètre l'eau lourde.

Cependant, les déterminations de cristallinité par les différentes méthodes physiques précitées dues à Hermans sont en assez bon accord entre elles, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

Méthode employée	Teneur en cellulose cristallisée (o/o)
Rayons X.	62
Sorption	67
Chaleur de mouillage .	72
Valeur moyenne. . .	67
	écart max. : 7 o/o

D'après le même auteur, cette teneur serait de 25 o/o pour la rayonne, de 50 o/o pour la pulpe de bois et de 60 o/o pour la ramie cristallisée.

Il existe différents moyens de modifier la cristallinité d'une cellulose, par exemple, en utilisant une réaction topochimique appropriée. Peut-être, par l'étude systématique de la sorption par des échantillons de cellulose dont on a modifié à un degré plus ou moins étendu la structure, est-il possible de voir dans quelle mesure se justifie l'hypothèse de Hermans. C'est dans cet esprit qu'a été entreprise la partie de ce travail consacrée aux hydrocelluloses.

THÉORIES DE LA SORPTION

La nature de l'association qui se forme entre l'eau et la cellulose a fait l'objet de nombreuses controverses, et un certain nombre de théories ont été proposées pour rendre compte des aspects chimiques, thermodynamiques du phénomène comme des caractéristiques de l'isotherme. S'agit-il d'une simple adsorption physique ou d'une liaison de nature chimique; y a-t-il superposition ou succession de deux ou plusieurs phénomènes, tels sont les points qui ont été particulièrement discutés.

Il est certain qu'il ne s'agit pas d'une simple adsorption superficielle. Les tentatives faites pour retrouver les isothermes en appliquant la théorie de l'adsorption de couches superposées de Brunauer-Emmett-Taylor n'ont pas abouti.

Diverses théories de l'adsorption en deux phases ont été proposées (34, 35, 36, 37). Il y aurait une sorption primaire dont la nature proposée varie selon les auteurs, et une sorption secondaire analogue à une condensation capillaire. Les parties de l'isotherme correspondant respectivement à ces deux phénomènes ont des concavités opposées. Pour Peirce (34) l'eau fixée se répartit simultanément entre deux phases caractérisées chacune par des forces de liaison différentes. Il retrouve par le calcul les isothermes mais ce résultat n'est pas démonstratif car il est obtenu en donnant à un certain coefficient des valeurs empiriques arbitraires. Sheppard et Newsome (36) assimilent la sorption à un phénomène de diffusion et appliquent l'équation de Fick. Les vitesses de diffusion calculées par eux sont en bon accord avec l'expérience, mais tout l'aspect chimique et thermodynamique du phénomène est laissé de côté.

Toutes ces théories n'expliquent pas pourquoi des systèmes binaires apparemment aussi différents que $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et cellulose — H_2O sont non seulement caractérisés par des isothermes semblables mais ont encore un comportement thermodynamique analogue, alors qu'il

ne peut être envisagé de condensation capillaire dans le cas de l'acide sulfurique.

Plus récemment, Simha et Rowen (41) ont appliqué les méthodes statistiques utilisées pour les mélanges de hauts polymères et de liquides à l'ensemble eau-cellulose. Il faut souligner que ces méthodes reposent sur plusieurs hypothèses parfaitement arbitraires, sans signification physique et qui ne se justifient éventuellement qu'*a posteriori*, dans la mesure où le résultat du calcul correspond à celui de l'expérience. Les conclusions du travail de Simha et Rowen sont les suivantes :

les méthodes statistiques de Flory ne permettent de retrouver l'isotherme que pour les pressions élevées (au-dessus de 60 c/o H. R.). Dans ce domaine le système se comporterait comme une solution de cellulose dans l'eau ;

la théorie de Brunauer est applicable à la première partie de l'isotherme ;

entre ces deux domaines reste une région de transition où les deux phénomènes se superposeraient d'une façon mal définie.

On peut donc dire qu'à ce jour toutes les tentatives faites pour donner des isothermes une expression analytique adéquate ont échoué.

Il reste cependant acquis que l'eau s'unit à la cellulose dans un rapport stœchiométrique (2/1 pour la cellulose native, 1/1 pour la cellulose mercerisée) ainsi que l'ont montré Champetier et d'autres auteurs (42, 43, 44). L'existence de deux hydrates différents dont l'un ne pourrait se former qu'au sein de la cellulose amorphe, et l'autre dans toute la cellulose, paraît plus douteuse. Il est probable que la première partie de l'isotherme corresponde à la formation de l'hydrate ; aux pressions élevées il y aurait soit adsorption par couches successives, soit condensation capillaire. Quant à la zone intermédiaire, il semble qu'un traitement quantitatif du problème soit pour le moment illusoire.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Il ne manque pas de méthodes ou de techniques éprouvées auxquelles on puisse faire appel pour mesurer directement la sorption de vapeurs par les solides et qui conviendraient parfaitement au cas de la cellulose.

1° *Méthodes standard* : l'échantillon à étudier, de poids connu, est placé dans un récipient fermé relié à un manomètre et plongé dans un thermostat. Après vidange du récipient on introduit une quantité connue de vapeur. On compare la pression finale à celle qu'on aurait s'il n'y avait pas sorption. La plus grande difficulté de ces méthodes réside dans la détermination du « volume mort » (volume adsorbé par les parois de l'appareil).

2° *Méthodes dynamiques* : la vapeur est entraînée par un courant de gaz indifférent qui passe sur l'adsorbant pendant un temps suffisant, jusqu'à ce que la composition du mélange gaz-vapeur soit redevenue ce qu'elle était initialement. L'équilibre atteint, l'échantillon doit être retiré de l'enceinte pour la pesée.

Celle qui a été utilisée au cours du présent travail repose sur l'emploi de *balances* : l'échantillon placé sur le plateau d'une balance, elle-même enfermée dans une enceinte, est soumis à une tension de vapeur déterminée. On mesure directement, sans manipulation particulière, la variation de poids.

L'emploi d'une balance m'a paru être la méthode la plus appropriée aux mesures projetées, en raison des avantages suivants :

a) l'échantillon une fois mis en place, toutes les déterminations sont faites sans qu'on soit obligé de le retirer de l'enceinte. Toute variation de poids, même fortuite, est immédiatement observée ;

b) la pression dans l'enceinte close de la balance peut être réglée et déterminée sans difficulté ;

c) toute cause d'erreur due au volume mort est écartée ;

d) la substance est en contact uniquement avec la vapeur étudiée et n'est soumise à l'influence d'aucun gaz indifférent en mouvement ;

e) il est possible, en montant plusieurs balances dans la même enceinte, d'étudier simultanément plusieurs échantillons. Cette étude simultanée où l'on est sûr que les échantillons comparés sont placés dans des conditions rigoureusement identiques de température et de pression, comporte nécessairement moins de chances d'erreurs que des études successives.

Des balances de modèles divers, particulièrement adaptées aux mesures de sorption, ont été construites et décrites par différents auteurs (47, 48, 49, 50, 51, 52). La balance en fil de quartz de Mc Bain, de toutes la plus simple, et qui seule permettait un montage en parallèle aisé, a été choisie pour ce travail.

1) *Description du dispositif général*. — Ce dispositif (fig. 3) comprend essentiellement cinq balances de Mc Bain montées en parallèle, travaillant donc simultanément ; chacune est suspendue à l'intérieur d'un tube vertical de 50 cm. de long et 5 cm. de diamètre.

Cette enceinte multitubulaire est immergée dans un thermostat rectangulaire de 110 litres de capacité. Chacun des tubes est fermé à sa partie supérieure par un bouchon rodé; c'est par cette ouverture que sont introduites ou extraites les balances. Ces enceintes individuelles sont raccordées à une canalisation horizontale de verre également immergée. Ce tube est fermé à un bout; à l'autre, extérieur au thermostat, il aboutit par l'intermédiaire d'un robinet, à un petit ballon vertical à long col contenant 10 cm³ d'eau distillée.

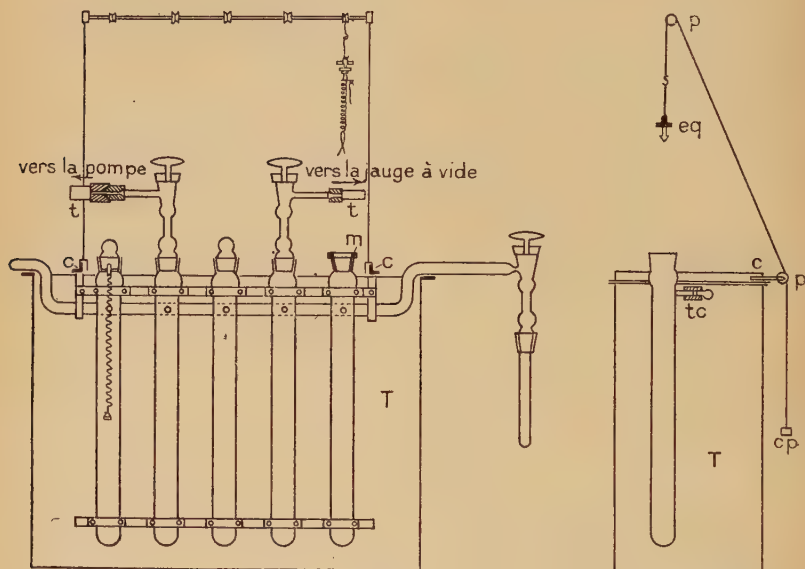


Fig. 3.

En maintenant cette eau à une température déterminée inférieure à celle du thermostat principal, on fait régner dans l'enceinte une tension de vapeur définie.

Tout cet ensemble est fixé solidairement à un cadre en cornière *c* reposant sur le plan supérieur du thermostat.

Il est facile par conséquent, chaque fois que cela est nécessaire (réparation, nettoyage), d'extraire l'appareil du thermostat.

Le bouchon rodé fermant l'un des tubes se prolonge verticalement par un robinet à large voie relié à la pompe à vide par un tube métalloplastique à grosse section (3 cm. de diamètre) en tombac.

Le contrôle et la mesure du vide sont assurés par une jauge de

Pirani ou une jauge à ionisation Philipps reliée à l'appareil par un tube métalloplastique à faible section aboutissant au sommet d'un des tubes porte-balance.

2) *Balances proprement dites.* — Une balance est simplement un ressort spiral en fil de quartz dont on mesure l'allongement, fonction de la charge. Le diamètre du fil de quartz est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre (2 à 8 environ). La sensibilité — allongement pour une charge de 1 mg. — et la charge de rupture sont liées comme pour un ressort métallique aux caractéristiques géométriques (diamètre des spires et du fil de quartz, nombre de spires) et physiques du spiral.

J'ai pu disposer de trois types de ressort dont les caractéristiques approximatives sont les suivantes :

	Type 1	Type 2	Type 3
Diamètre des spires (mm.)	20	7	25
Nombre de spires	20	40	20
Charge maximum (mg.)	800	300	75
Sensibilité (mm. par mg.)	0,2	1	3,5

Les ressorts 1 et 2 étaient terminés à chaque extrémité par un crochet allongé; les ressorts 3 d'un fil plus fin et beaucoup plus fragile se terminaient simplement par une demi-spire redressée dans le plan vertical.

Chaque balance a été étalonnée dans les conditions même d'emploi en se servant de poids en fil de platine (4 à 300 mg.) préparés à cette fin. L'étalonnage a été fait dans le domaine d'utilisation pratique correspondant à chaque balance. Ainsi les balances 3 habituellement chargées à 40 mg. ont été étalonnées entre 35 et 50 mg. Dans tous les cas la courbe des allongements en fonction des charges s'est trouvée être une droite, rigoureusement. L'étalonnage des ressorts a été fait après des périodes prolongées d'utilisation; la sensibilité n'avait pas varié. Voici, à titre d'indication quelques sensibilités exprimées en millimètres par milligramme, correspondant à quelques-unes des balances utilisées.

Type 2 : 0,95; 0,92.

Type 3 : 3,36; 3,48.

Quoique les ressorts du type 3 fussent environ quatre fois plus sensibles que les ressorts 2, il est facile de se rendre compte que du point de vue de la précision des mesures, ils n'étaient pas d'un emploi plus avantageux.

En effet si p est la charge du ressort, S sa sensibilité, l l'accroissement d'allongement dû à Δp , on a :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{l}{Sp}$$

si on prend p pour la charge maximum respectivement utilisable avec chacun des ressorts, le produit Sp est sensiblement le même pour les types 2 et 3. Quant à l , allongement minimum mesurable, il est indépendant de la nature du ressort.

L'erreur relative, et par conséquent son inverse, la précision, sont les mêmes dans les deux cas. En fait, chaque fois que je l'ai pu, j'ai utilisé de préférence les ressorts 2 en raison de leur moins grande fragilité. C'est lorsque je n'ai disposé que de faibles quantités d'échantillon (30 à 40 mg.) que j'ai utilisé les balances 3. Pour un ressort donné, la précision est en effet d'autant plus grande que sa charge se rapproche plus de la charge maximum. Les ressorts étaient donc utilisés de la façon suivante :

Ressorts 1	chargés à 600 mg. environ
Ressorts 2	chargés à 200 mg. environ
Ressorts 3	chargés à 40 mg. environ

3) *Dispositifs de suspension des balances.* — Deux dispositifs différents ont été utilisés (fig. 4). Dans le premier, la balance est suspendue à un équipement mobile qui vient reposer sur une bague fixe en laiton nickelé elle-même posée sur la partie inférieure d'un renflement du tube de verre. La fixité de cette bague est assurée par trois ressorts lamellaires en bronze solitaires qui font pression sur la paroi du tube. Deux encoches en V, diamétralement opposées, aux parois bien polies, sont taillées dans la demi-épaisseur supérieure interne de la bague. L'équipage également en laiton nickelé est traversé à sa partie supérieure par un axe de suspension cylindrique (1,5 mm. de diamètre) dont les extrémités reposent librement au fond de l'encoche. La partie de la paroi non entaillée, qui fait face à l'encoche, sert de butée et empêche tout déplacement latéral. L'équipage est surmonté d'une courte tige percée d'un œillet dans lequel peut s'engager un crochet utilisé pour introduire ou extraire l'ensemble. A la partie inférieure de l'équipage est fixé un double triangle en fil d'acier. Dans le triangle le plus allongé dont le sommet inférieur se trouve sur l'axe du tube, s'engage le crochet de suspension du ressort de quartz ; au petit triangle est suspendue une tige de référence dont il est parlé plus loin.

Ce dispositif ne pouvait convenir aux balances du type 3 : en raison du grand diamètre spiralaire de celles-ci, le passage dans la bague — lors de l'extraction ou de l'introduction — eût été une opération trop dangereuse, pratiquement impossible, les ressorts se brisant avec une facilité remarquable au moindre effort anormal. La bague a donc ici été supprimée et l'équipage réduit essentiellement à un disque tronconique de 8 mm. d'épaisseur reposant à la partie inférieure du

cône rodé ouvrant le tube. Comme dans le cas précédent, l'équipage est muni d'un double triangle en fil d'acier (fig. 4²).

4) *Mise en place des balances.* — La mise en charge d'une balance, la substitution d'un échantillon à celui sur lequel une série de mesures vient d'être terminée, ne peuvent se faire que lorsque le ressort est extrait de son enceinte tubulaire et suspendu à un support extérieur. Le retrait d'une balance chargée ou son introduction sont opérés

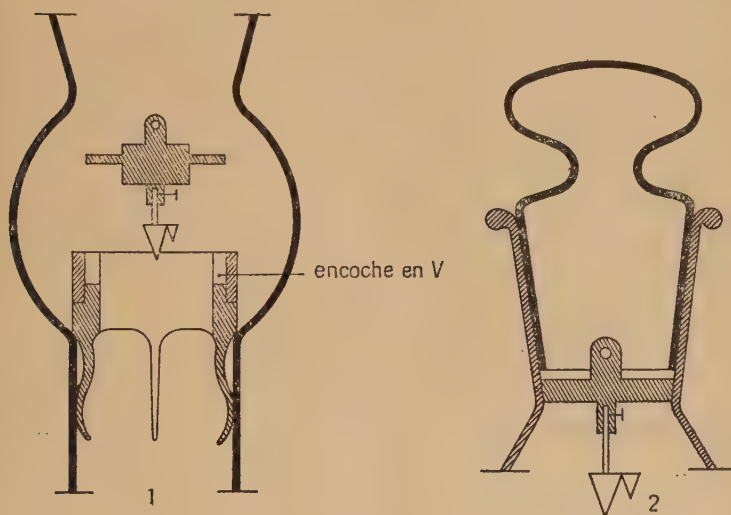


Fig. 4.

rations relativement délicates. Pour les faciliter et diminuer les risques d'accident, le dispositif suivant a été réalisé.

Le cadre en cornière décrit précédemment (fig. 3) est muni de deux arbres minces horizontaux portant poulies (P, P) parallèles au grand côté du thermostat ; l'un est à 50 cm. au-dessus de l'ouverture des tubes, son axe dans le plan commun aux cinq axes de ceux-ci, l'autre est dans le plan supérieur du thermostat à 10 cm. de la paroi. Chaque arbre porte cinq poulies folles à gorge, respectivement bloquées latéralement par deux colliers fixes. A chaque poulie supérieure correspond une poulie inférieure. Un filin résistant de coton passant dans la gorge de deux poulies correspondantes, porte à une de ses extrémités un contrepoids *cp*, et à l'autre qui pend au-dessus du tube et au long même de son axe, un crochet de suspension. Pour

extraire une balance, qu'elle soit ou non chargée, on tire l'extrémité convenable du fil vers le bas, jusqu'à ce que le crochet puisse être engagé dans l'œillet ménagé dans l'équipage de suspension. Il suffit ensuite de tirer lentement en sens inverse sur le fil pour élever la balance et l'extraire progressivement. A tout moment de cette élévation, il est possible sans courir de risque de lâcher le fil ; l'action du contrepoids et des forces de frottement suffit à maintenir la balance suspendue et immobile. Le ressort une fois extrait, il reste accroché au-dessus du tube dont il a été retiré. Il est facile alors de faire sur lui toutes manipulations nécessaires.

Si lentement qu'on opère au cours de l'extraction ou de l'introduction, on ne peut éviter les oscillations latérales du ressort qui l'amènent au contact du rodage conique d'ouverture. Celui-ci, quoique nettoyé, peut avoir conservé des traces de graisse dont le contact avec le ressort serait dommageable. Pour pallier à ce danger, on engage dans l'ouverture du tube un cylindre creux de laiton à paroi très mince (0,1 mm.) de longueur convenable, muni à une extrémité d'une collerette reposant sur le bord du tube (*m*, fig. 3). L'interposition de ce manchon que l'on retire en fin d'opération évite tout contact entre le rodage et la balance.

5) *Mesure des allongements.* — La détermination des déplacements se fait en visant au cathétomètre un point solidaire de l'extrémité inférieure du ressort. Ce point doit être aussi bien défini que possible et toujours nettement visible malgré la torsion du ressort. Après un certain nombre d'essais comparatifs, la solution suivante a été retenue. Un crochet en fil de platine (fig. 5) pesant 5 à 7 mg. environ, était suspendu à demeure à l'extrémité inférieure de la balance ; le fil du réticule cathétométrique était amené à l'affleurement en « *a* » à l'arrondi supérieur du crochet. Pour empêcher tout déplacement de celui-ci, il n'est pas possible de le coincer en serrant les branches supérieures : le fil de quartz se briserait. Une minuscule goutte d'encre de Chine déposée au contact platine-quartz assurait une fois sèche la fixité du crochet. Toutefois, pour s'assurer qu'il en était bien ainsi, on noircissait à l'encre de Chine (dans le cas des ressorts 3) la partie de la demi-spire terminale qui se trouvait du même côté par rapport au crochet. Tout déplacement accidentel de ce dernier était ainsi facilement repéré. Le cathétomètre utilisé permettait de mesurer les allongements à 0,01 mm. près.

Il est indispensable de contrôler les déplacements éventuels de zéro qui peuvent survenir en cours d'expérience, afin de faire en ce cas les corrections nécessaires. Le dispositif suivant permettait ce contrôle. Une tige de verre (de 1 mm. de diamètre) effilée à un bout, recourbée à l'autre, était suspendue au deuxième triangle de l'équipage de suspension. La tige était de longueur telle que la pointe

effilée inférieure était à peu près au niveau de l'arrondi « a » dans sa position initiale ; la visée de cette pointe permet de déceler tout déplacement accidentel de l'équipage.

6) *Suspension des échantillons.* — Pour les filaments de cellulose régénérée ou pour le coton naturel, un fil de suspension en platine de 3 à 4 mg., recourbé en crochet à une extrémité, suffisait.

Pour les échantillons pulvérulents ou semi-pulvérulents, un plateau aussi léger que possible était nécessaire. En raison de son poids le platine ne pouvait être envisagé. J'ai employé des plateaux en feuille d'aluminium pesant de 9 à 15 mg., fil de suspension en platine compris. On a contrôlé qu'un tel plateau laissé pendant 15 jours dans l'atmosphère humide de l'appareil ne subissait pas de variation de poids appréciable.

7) *Mesure des tensions de vapeur.* — Cette mesure était ramenée à celle de la température de l'eau du ballon. On faisait varier celle-ci de -40°C à 20°C , température de l'isotherme.

8) *Marche d'une expérience. Tracé d'une isotherme.* — Les balances une fois chargées et mises en place et l'enceinte close, les pompes sont mises en route. Le ballon contenant l'eau est mis en relation avec l'enceinte un temps suffisant pour éliminer l'air dissous, puis isolé. Le thermostat est porté à 50°C et la déshydratation de la cellulose se poursuit à cette température jusqu'à poids et pression constants. Cette opération prend environ 2 jours, quelquefois même 3 ou 4. La pression finale est comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} mm. de mercure. On refroidit ensuite le thermostat jusqu'à la température de l'isotherme : $20^{\circ}\text{C} \pm 0,2$. On note alors la hauteur h_{ov} de la balance. A l'aide d'un thermomètre suspendu au bout d'un long crochet de verre à l'intérieur d'une des enceintes tubulaires, j'ai vérifié que même sous pression très réduite, l'équilibre de température entre le thermostat et l'intérieur de l'enceinte s'établit très rapidement. J'ai également vérifié en enrobant l'extrémité du thermomètre de coton, que la déshydratation de la cellulose ne s'accompagne pas d'un refroidissement appréciable.

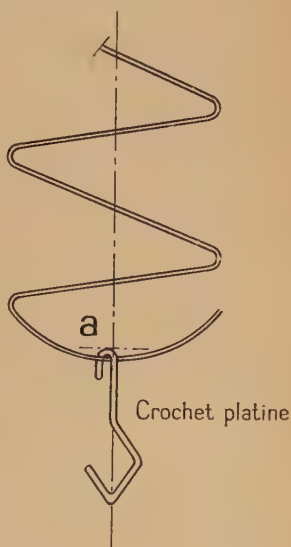


Fig. 5.

L'eau du ballon est portée à la température désirée et la communi-

cation avec l'enceinte rétablie après avoir interrompu celle entre cette dernière et la pompe. On attend, pour noter la nouvelle position de la balance que l'équilibre soit atteint. Pour les échantillons pulvérulents d'hydrocellulose ou de micelles, l'équilibre était atteint au bout de 2 heures environ aux basses pressions, au bout de 24 à 48 heures aux pressions finales. Pour les échantillons de fibres régénérées de grosse section utilisés (1 à 2 mm. de diamètre), les temps étaient beaucoup plus longs. Le tracé complet de l'isotherme uniquement dans le sens des pressions croissantes, prenait selon les échantillons, de 10 à 20 jours.

Le dernier point de l'isotherme une fois atteint, on isole le ballon, ouvre l'appareil et laisse l'équilibre s'établir avec l'atmosphère de la pièce. Il faut 12 heures environ pour que l'échantillon atteigne un poids constant. On note la position finale h_f , on retire l'échantillon aussi rapidement que possible et on le pèse aussitôt. Le poids final p_f permet de calculer le poids initial dans le vide de l'échantillon au moment où, ayant interrompu la communication entre l'enceinte et la pompe, la balance occupait la position h_i :

$$p_i = p_f - (h_f - h_i)S$$

S = sensibilité de la balance.

La sorption qui correspond à la tension de vapeur pour laquelle la position d'équilibre est h , est :

$$s = \frac{\Delta p}{p} = \frac{(h - h_i)S}{p_f - (h_f - h_i)S}.$$

DEUXIÈME PARTIE

SORPTION DE CELLULOSES AYANT SUBI DES TRAITEMENTS DE DÉSORGANISATION STRUCTURALE

CHAPITRE PREMIER

SORPTION DES HYDROCELLULOSES ET DES MICELLES DE CELLULOSES

L'hydrolyse de la cellulose, par attaque acide aurait pour résultat, dans les premiers instants de l'attaque tout au moins, l'élimination exclusive des parties amorphes. C'est de l'existence de ce phénomène

que dérive la méthode de Nickerson (26) d'évaluation de la cristallinité. Les perfectionnements à cette méthode ou les variantes proposés par divers auteurs (24, 27, 28, 29) en sauvegardent les principes. Si discutables que soient les résultats quantitatifs de ces méthodes (en raison de leur inévitable dépendance à l'égard du choix du réactif), il n'en reste pas moins admis que l'attaque, dans les premiers instants, se porte, en première approximation, uniquement sur les parties amorphes. Il devrait donc en résulter — si les vues de P. H. Hermans sur la sorption traduisent la réalité — une diminution considérable de la sorption. Pour les échantillons variés de cellulose, l'importance relative de cet effet doit dépendre naturellement des cristallinités initiales respectives, comme aussi de la durée de l'attaque; en particulier, cet effet devrait être nettement plus important pour les celluloses régénérées que pour le coton naturel.

Peut-être l'étude systématique de la sorption par des hydrocelluloses dérivées de celluloses d'origine variée ou résultant de temps d'attaque respectivement croissants, permettra-t-elle d'éclairer le phénomène de la sorption en relation avec la structure intramoléculaire; on est en droit en tout cas d'espérer qu'il est possible, par ce biais, d'aborder cet important problème.

La sorption de la vapeur d'eau par les hydrocelluloses n'a été, jusqu'à ce jour, l'objet que de recherches peu nombreuses. Sheppard et Newsome (46) sans entreprendre une étude systématique, avaient dès 1929 signalé que l'attaque de la cellulose par l'acide sulfurique dilué s'accompagne d'une diminution notable de l'hygroscopicité. La question a été reprise par la suite par Nickerson et par Nickerson et Habrle (27); ces auteurs ont mesuré la sorption de la vapeur d'eau par diverses hydrocelluloses et étudié l'influence de la durée de l'attaque. Ces déterminations s'inséraient dans le cadre des recherches entreprises en vue de mettre au point une méthode chimique de mesure de la cristallinité. Mais ces auteurs n'ont, pour chaque hydrocellulose, mesuré la sorption que pour une seule valeur de l'humidité relative (65 o/o H. R.) et n'ont pas tracé d'isotherme. Leurs mesures étaient faites simplement en faisant passer pendant 24 heures un courant d'air humide sur l'échantillon préalablement séché dans le vide d'un exsiccateur à P_2O_5 .

Au cours du présent travail des hydrocelluloses et des micelles, provenant de diverses celluloses initiales ⁽¹⁾ attaquées par SO_4H_2 2,5 N à ébullition, ont été étudiées. Une isotherme a été tracée à 20° C pour chacun des échantillons.

(1) Ces échantillons ont été préparés et très aimablement mis à ma disposition par M. Bengt C. Ranby de l'Institut de Chimie Physique d'Upsal. Je lui renouvelle ici l'expression de mes très vifs remerciements.

Résultats expérimentaux.

Pour réduire les chances d'erreur, les sorptions respectives des hydrocelluloses provenant d'une même cellulose originelle ainsi que celles de cette dernière ont été mesurées simultanément à l'aide des cinq balances travaillant en parallèle. A chaque cellulose initiale correspondaient en général quatre hydrocelluloses résultant d'attaques respectivement de 5, 15, 40, 90 minutes.

Dans les tableaux où sont rassemblés les résultats, on a également fait figurer pour chaque échantillon la sorption relative (s_r); cette grandeur est le rapport de la sorption absolue de l'échantillon (s) à celle de la cellulose initiale correspondante pour la même valeur de l'humidité relative. Elle permet de mettre en évidence de façon frappante la variation d'hygroscopicité résultant du traitement.

Toutes les celluloses étudiées ont été, avant hydrolyse, purifiées par extractions successives à l'alcool, l'éther et l'acétone ou le benzène.

1. *Coton d'Egypte*. — Dans le tableau et les courbes qui suivent, les différentes hydrocelluloses sont respectivement désignées par les lettres C_0 , C_1 , C_2 , C_3 et C_4 .

C_0	cellulose initiale
C_1	cellulose hydrolysée 5 minutes
C_2	cellulose hydrolysée 15 minutes
C_3	cellulose hydrolysée 40 minutes
C_4	cellulose hydrolysée 90 minutes

Le degré de polymérisation respectif de ces échantillons a été déterminé concurremment par viscosimétrie et par sédimentation à l'ultracentrifugeuse. Ces deux méthodes ont donné des résultats concordants :

C_0	environ 1100
C_1	75
C_4	58

On voit que la dégradation hydrolytique s'effectue presque totalement dans les 5 premières minutes de l'attaque; au delà de ce temps la courbe représentative est une droite très peu inclinée sur l'axe des temps.

TABLEAU I

H. R. (o/o)	s (o/o)					s _r (o/o)			
	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
0,08	0,5 ₀	0,4 ₇	0,5 ₀	0,5 ₈	0,5 ₃	94	100	116	106
4,4	0,7 ₃	1,3 ₇	1,3 ₆	1,4 ₂	1,3 ₇	173	172	179	173
9,6	2,1 ₄	1,8 ₇	1,8 ₁	1,8 ₆	1,8 ₁	87,4	84,6	86,9	84,6
15,48	2,9 ₈	2,6 ₀	2,4 ₉	2,5 ₅	2,5 ₂	87,2	83,5	85,6	84,5
26,11	4,0 ₈	3,6 ₀	3,4 ₄	3,5 ₀	3,4 ₈	88,2	84,3	85,8	85,3
36,036	4,6 ₇	4,1 ₀	3,9 ₂	3,9 ₆	3,9 ₉	87,8	83,9	84,8	85,4
44,22	5,5 ₃	4,7 ₂	4,5 ₄	4,5 ₅	4,5 ₈	85,3	82,1	82,2	82,8
54,94	6,6 ₉	5,7 ₆	5,6 ₂	5,5 ₅	5,5 ₅	86,1	84,0	82,9	82,9
66,16	7,8 ₀	6,8 ₁	6,6 ₃	6,5 ₆	6,5 ₄	87,30	84,9	84,1	83,8
68,79	8,1 ₆	7,1 ₀	6,9 ₃	6,8 ₂	6,8 ₂	87,00	84,9	83,6	83,6
83,11	10,7	9,3 ₆	9,0 ₃	8,8 ₇	8,9 ₃	87,1	84,0	82,6	83,1
84,17	10,9	9,4 ₈	9,1 ₈	8,9 ₉	9	86,9	84,2	82,5	82,5
88,02	12,2 ₉	10,5 ₀	10,1	9,9 ₄	10,0 ₂	85,4	81,9	80,9	81,5

Les courbes représentatives (fig. 6) sont pour les hydrocelluloses des sigmoïdes tout à fait semblables à celle du coton initial. L'isotherme de C₁ est très nettement au-dessous de celle de C₀; par contre

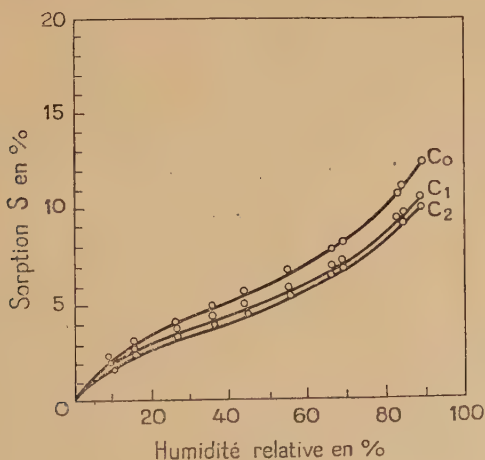


Fig. 6.

les quatre isothermes de C₁, C₂, C₃, C₄ sont extrêmement rapprochées entre elles. Pour cette raison, seules les isothermes C₁, C₄ ont été représentées, les deux autres s'insérant entre elles.

L'attaque hydrolytique a pour effet presque immédiat une diminution sensible de la sorption, celle-ci ne varie plus que lentement avec la durée de l'attaque. La dégradation et la diminution de l'hygroscopicité se présentent comme des phénomènes parallèles. Ce n'est pas cependant le raccourcissement des chaînes macromoléculaires qui entraîne la diminution de la sorption, mais plus probablement la transformation structurale (destruction de la partie amorphe en particulier) qui l'accompagne.

2. *Coton d'Égypte mercerisé*. — La mercerisation a été faite avec de la soude à 19 0/0.

Le D. P. des échantillons a été mesuré comme précédemment ; les résultats de cette détermination ont été les suivants :

M_0	environ 1 200-1 300
M_1 (5 minutes).	95
M_4 (90 minutes).	80

La courbe représentative est tout à fait semblable à celle du coton naturel : ici encore la dégradation est extrêmement rapide dans les premières minutes de l'attaque et beaucoup plus lente ensuite.

Par suite d'une rupture de balance survenue en cours d'opération, l'isotherme de l'échantillon M_4 n'a pu être tracée.

TABLEAU II

H. R. (o/o)	s (o/o)				s_T (o/o)		
	M_0	M_1	M_2	M_3	M_1	M_2	M_3
0,08	0,64	0,58	0,54	0,47	87,5	84,2	73,4
4,42	1,95	1,68	1,67	1,70	86,1	85,6	87,1
9,64	2,65	2,27	2,26	2,24	85,6	85,3	84,5
16,7	3,52	3,05	2,98	2,99	86,6	84,9	84,9
26,11	5,07	4,20	4,06	4,12	82,8	80,2	81,2
36,03	6,02	4,97	4,80	4,86	82,5	79,8	80,7
44,22	6,97	5,69	5,46	5,55	81,6	78,3	79,6
53,21	8,02	6,48	6,17	6,26	80,7	76,9	78,0
60,20	9,02	7,14	6,77	6,84	79,3	75,1	75,9
65,18	9,54	7,52	7,02	7,21	78,9	73,5	75,5
80,52	13,65	9,98	9,30	9,38	76,4	71,3	71,8
83,84	14,20	10,70	10,04	10,09	75,3	70,7	71,0

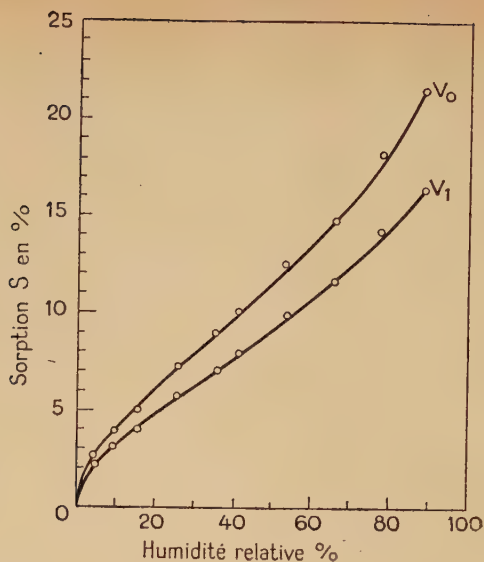


Fig. 8.

TABLEAU III

T° C	H. R. (o/o)	s (o/o)			s _r (o/o)	
		v ₀	v ₁	v ₂	v ₁	v ₂
— 36	0,08	0,8 ₂	0,6 ₈	0,7 ₅	82,9	91
— 20	4,42	2,6 ₀	2,1 ₈	2,1 ₈	83	83
— 13	9,64	3,8 ₉	3,0 ₅	3,0 ₈	78,4	78,5
— 7	15,48	4,9 ₁	3,9 ₁	3,9 ₄	79,6	80
0	26,11	7,2 ₄	5,6 ₇	5,6 ₀	78,3	77,3
4,5	36	8,9 ₀	6,9 ₀	6,8 ₂	77,5	76,5
7,5	44,2	10,0 ₄	7,7 ₈	7,7 ₈	77,5	77,5
10,5	54,3	12,3 ₈	9,7 ₀	9,8 ₀	78,3	79,8
13,5	66,1	14,5 ₂	11,5 ₃	11,7 ₈	79,3	81,1
16,10	78,2	18,0 ₃	14,1 ₇	14,7 ₅	78,5	81,8
18,10	89	21,0 ₃	16,2 ₄	16,6 ₀	77,2	79,1

4. *Fibre de bois de sapin.* — Cette cellulose très pure a été préparée à partir de cellulose technique ; elle ne contenait que 1 o/o d'alcali soluble (pentosans) et les cendres étaient inférieures à 0,01 o/o.

Outre l'échantillon non traité, quatre échantillons B₁, B₂, B₃, B₄ correspondant respectivement aux temps d'attaque de 5, 15, 40 et 90 minutes ont été étudiés.

Les isothermes B_2 , B_3 , non tracées, s'insèrent entre les isothermes très rapprochées B_1 , B_4 .

On voit donc que dans tous les cas, quelle que soit la nature de la cellulose initiale, l'hydrolyse a pour effet de diminuer très sensiblement la capacité de sorption, cette diminution étant presque entièrement acquise dans les premières minutes de l'attaque. Dans tous les cas également, les isothermes sont des sigmoïdes du type classique.

TABLEAU IV

H	s (o/o)					s _r (o/o)			
	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
4,42	3,0 ₁	1,8 ₀	1,8 ₁	1,8 ₆	1,7 ₁	57,8	60,1	61,8	56,8
10,46	3,3 ₃	2,8 ₉	2,8 ₅	2,8 ₆	2,7 ₁	85,5	84,3	84,6	80,1
16,09	4,3 ₂	3,6 ₄	3,5 ₉	3,5 ₇	3,6 ₁	84,2	83,1	82,6	78,9
26,11	6,0 ₁	4,8 ₂	4,7 ₇	4,7 ₈	4,6 ₃	80,1	79,3	79,5	76,9
36,03	6,6 ₂	5,4 ₇	5,3 ₉	5,4 ₄	5,3 ₀	82,6	81,4	82,2	80,0
44,2	6,7 ₅	6,2 ₈	6,1 ₅	6,2 ₂	6,0 ₅	93,0	91,1	92,1	89,6
54,3	9,2 ₀	7,4 ₁	7,2 ₅	7,3 ₆	7,0 ₉	80,5	78,8	79,3	77,0
65,7	10,8 ₁	8,6 ₀	8,4 ₂	8,4 ₆	8,2 ₅	79,5	77,9	78,2	76,3
71,7	11,7 ₄	9,2 ₇	9,1 ₀	9,1 ₅	8,8 ₈	78,9	77,5	77,8	75,6
78,5	13,2 ₃	10,3 ₆	10,1 ₃	10,1 ₂	9,8 ₅	78,3	76,5	76,5	74,4
89	16,5 ₅	12,6 ₈	12,3 ₂	12,3 ₃	11,9 ₄	76,6	74,4	76,5	72,1

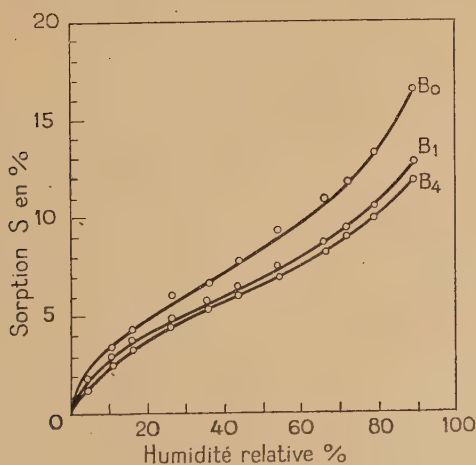


Fig. 9.

5. *Micelles*. — Ces particules submicroscopiques ont été préparées par Ranby (62) à partir des échantillons de cellulose hydrolysée, par peptisation des solutions colloïdales aqueuses de cellulose. Elles se présentent sous forme de bâtonnets relativement isomoléculaires ou d'agrégats de bâtonnets. Les dimensions de ces micelles ont été déterminées au microscope électronique par Rånby et Ribi (63) : longueur de l'ordre de 500 Å, diamètre de 50 à 100 Å ; l'examen aux rayons X (63) montre que ces particules sont bien cristallisées. Il s'agit très probablement des micelles ou cristallites prévues par Mark (64).

On peut espérer que l'étude (qui n'avait pas encore été faite) du comportement à l'égard de la vapeur d'eau de telles particules fournira sur le phénomène de la sorption des indications intéressantes, plus particulièrement sur les rôles respectifs des régions amorphes et cristallisées.

Les micelles étudiées ici ont été les suivantes :

a) micelles provenant de coton d'Égypte mercerisé, isolées après attaque sulfurique de 15 minutes ;

b) micelles provenant de cellulose de bois mercerisée ; deux groupes isolés respectivement après 15 et 30 minutes d'attaque.

Les agrégats micellaires secs se présentent sous forme d'une masse brunâtre dure et cassante que j'ai réduite en poudre fine au mortier d'agate.

1° *Micelles provenant de cellulose de bois mercerisée*. — La sorption de ces micelles a été mesurée en même temps d'une part que celle de la cellulose initiale, d'autre part que celle de l'hydrocellulose obtenue après 15 minutes d'attaque.

Dans le tableau V où sont rassemblés les résultats, les échantillons sont désignés par les symboles suivants :

BM_0	cellulose initiale
BM_1	hydrocellulose (15 minutes)
m_1	micelles (15 minutes)
m_2	micelles (60 minutes)

TABLEAU V

H. R. (o/o)	s (o/o)				s _r (o/o)		
	BM ₀	BM ₁	m ₁	m ₂	BM ₁	m ₁	m ₂
4,42	1,7	1,8	0,70	0,99	105	41	58
9,64	2,63	2,58	1,47	1,93	94	55,8	73,4
15,48	3,61	3,34	2,45	3,03	92,5	67,8	84,2
26,11	5,49	4,69	3,96	4,20	85,3	72,1	76,5
33,6	6,34	5,39	4,88	5,0	85	76,9	78,8
44,2	7,78	6,67	5,75	6,0	85,6	73,9	77,3
54,3	9,45	8,23	6,98	7,5	86,9	73,7	79,2
66,16	11,75	10,29	8,48	9,6	87,4	72,1	81
78,2	14,57	12,51	10,63	12,2	85	72,9	83

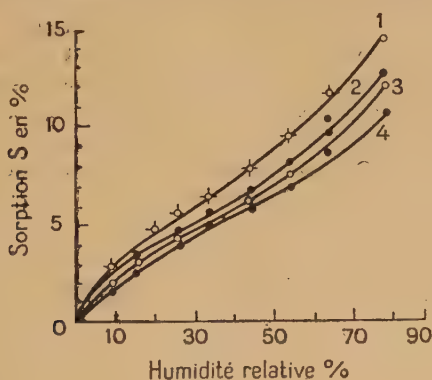


Fig. 10.

Courbe 1 : BM₀.Courbe 2 : BM₁.Courbe 3 : m₂.Courbe 4 : m₁.

On voit que l'isotherme de sorption des micelles est tout à fait semblable à celle de la cellulose. Il est assez remarquable que la sorption par les micelles soit encore relativement très forte : la diminution relative de sorption est comparable à celle observée pour les hydrocelluloses. Si l'on calcule entre 5 et 65 o/o d'humidité relative, la valeur moyenne des sorptions relatives, on trouve 88 o/o pour BM₁, 70,3 o/o pour m₁, 73,8 o/o pour m₂. Les micelles obtenues après 60 minutes sont légèrement plus hygroscopiques que celles isolées après 15 minutes, ce qui pourrait signifier que les premières contien-

nent une fraction amorphe un peu plus importante. On peut calculer les poids d'eau correspondant à une couche unimoléculaire recouvrant entièrement la surface d'une micelle. Si l'on admet que les molécules d'eau sont régulièrement assemblées et sont assimilables chacune à un cube de surface de base $9,63 \text{ \AA}^2$, on trouve :

Micelles de 50 \AA de diamètre . . . $2,56 \cdot 10^{-19} \text{ g.}$

Micelles de 100 \AA de diamètre . . . $5,4 \cdot 10^{-19} \text{ g.}$

Ces chiffres correspondent, si l'on prend pour densité des micelles la valeur de 1,59 communément admise pour la cellulose cristalline, à des sorptions respectives de 16 o/o pour les micelles de 50 \AA , et de 8,6 o/o pour celles de 100. On voit d'après le tableau que la sorption de 8 o/o n'est atteinte qu'aux environs de 65 o/o d'humidité.

2° *Micelles de coton d'Egypte mercerisé.* — La sorption de ces micelles a été mesurée en même temps que celle du coton hydrolysé préparé simultanément (attaque de 15 minutes). Les micelles sont nettement plus hygroscopiques que l'hydrocellulose correspondante : valeurs respectives de la sorption relative 86 et 81 o/o ; cet écart est nettement supérieur aux erreurs expérimentales possibles. Toutefois jusqu'à 26 o/o environ d'humidité relative, les micelles sont moins hygroscopiques que l'hydrocellulose correspondante. Sur la figure 11, seules les courbes correspondant respectivement à la cellulose avant attaque et aux micelles sont représentées.

TABLEAU VI

H. R. (o/o)	s (o/o)			s _r (o/o)	
	CM ₀	CM ₁	m ₁	CM ₁	m ₁
0,08	0,6 ₄	0,5 ₆	0,3	87	47
4,4 ₂	1,9 ₅	1,6 ₈	0,9 ₄	86	48
9,6 ₄	2,6 ₅	2,2 ₇	1,8 ₀	85	71
15,4 ₈	3,3	2,9 ₀	2,8 ₇	87	87
26,1 ₁	5	4,2	4,2 ₅	84	85
33,5	5,6	4,7	5,1 ₀	83	91
44,2	6,9 ₇	5,6 ₉	5,9 ₈	81	85
54,3	8,2 ₂	6,5 ₄	7,7 ₃	79	93
66,1 ₆	9,9 ₆	7,8 ₄	9,0 ₄	78	90
78,2	12,5	9,7 ₀	11,5	77	92

CM₀ = coton d'Egypte mercerisé.

CM₁ = coton d'Egypte mercerisé hydrolysé 15 minutes.

m₁ = micelles isolées après hydrolyse de 15 minutes du coton mercerisé.

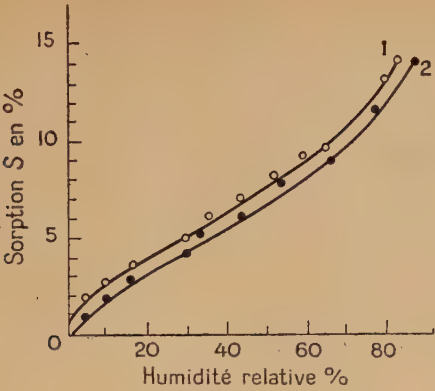


Fig. 11.

Courbe 1 : cellulose initiale.
Courbe 2 : micelles.

6° *Hydrocellulose de coton d’Egypte obtenue après attaque prolongée (8 heures).* — Les résultats précédents obtenus à partir de celluloses de diverses origines, indiquent qu’après une diminution très rapide de la sorption, celle-ci ne varie plus que lentement avec le temps d’attaque. Aussi pouvait-on se demander si la sorption, pour une cellulose déterminée, ne tend pas vers une valeur limite. Les mesures suivantes ont porté sur l’hydrocellulose isolée après 8 heures d’attaque.

TABLEAU VII

H. R. (o/o)	s (o/o)		s _r (o/o)
	Cellulose initiale	Cellulose hydrolysée 8 h.	Cellulose hydrolysée 8 h.
4,42	0,79	1,01	127
9,64	2,14	1,6	74
15,48	2,98	2,21	74
26,11	4,08	3,04	74
33,6	4,62	3,65	79
44,2	4,67	4,51	96
54,3	6,42	6,0	93
64,16	7,58	7,5	98
78,12	9,65	9,5	99

Aux basses pressions, la courbe est nettement au-dessous de l'isotherme initiale comme des isothermes (non représentées sur la fig. 12) 5 à 90 minutes (voir tableau I); puis elle se relève et vers 40 o/o d'humidité relative franchit les isothermes 5-90 pour rejoindre vers 80 o/o H. R. l'isotherme initiale.

Il est probable qu'il s'agit là d'un échantillon chimiquement hétérogène où la cellulose se trouve mélangée aux produits de décomposition résultant de l'attaque sulfurique prolongée; le brunissement très marqué de la cellulose semble d'ailleurs l'indiquer. Aussi n'est-il pas possible d'accorder à cette courbe de signification définie.

Les résultats obtenus au cours de cette étude mettent en évidence un certain nombre de faits qu'il n'est pas inutile de résumer et qui appellent quelques commentaires.

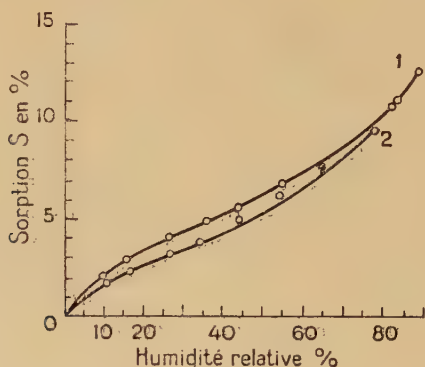


Fig. 12.

L'attaque sulfurique provoque une chute presque immédiate de la capacité de sorption, laquelle ne varie plus que très lentement au delà des premiers instants: ainsi la sorption dans les différents cas étudiés atteint-elle en 5 minutes 81 o/o de la valeur qu'elle aura après 90 minutes. C'est donc que l'attaque sulfurique provoque presque immédiatement une transformation profonde de la cellulose, dont la réduction d'hygroscopicité n'est que la conséquence. La dégradation rapide confirme cette interprétation et montre que la sorption dépend de la structure des fibres. Le raccourcissement des chaînes macromoléculaires s'accompagne de la destruction plus ou moins prononcée de la fraction amorphe; c'est à la disparition partielle ou totale de celle-ci que doit être attribuée la réduction d'hygroscopicité.

La forme classique de l'isotherme subsiste quelle que soit la durée

de l'attaque; même dans le cas des particules hautement cristallisées que sont les micelles, l'isotherme reste la sigmoïde habituelle. Il est généralement admis que l'eau sorbée comprend deux termes: l'un résultant d'une fixation stœchiométrique, l'autre d'un phénomène mal défini de nature physique (adsorption superficielle, condensation capillaire). Que l'allure de l'isotherme ne soit pas modifiée, malgré les transformations structurales résultant de l'attaque sulfurique, incite à croire que la sorption, même pour les micelles, ne cesse de résulter de l'addition des deux phénomènes composants précités, et qu'en particulier l'eau stœchiométrique est fixée aussi bien par la composante cristalline que par la fraction amorphe.

Nickerson et Habrle ont trouvé que la sorption des hydrocelluloses obtenues par l'attaque sulfurique passe par un minimum au bout d'environ 30 minutes pour les celluloses naturelles, et de 4 heures pour la rayonne de viscose. Les auteurs en déduisent que ces temps correspondent respectivement à la destruction des fractions amorphes et qu'au delà l'attaque se portant sur la surface des cristallites, entraînerait leur augmentation et par voie de conséquence, celle aussi de la sorption. Dans aucun des cas étudiés dans le présent travail je n'ai pu observer le minimum signalé par les auteurs précités.

Dans le tableau VIII, sont rassemblées les sorptions relatives moyennes respectives des échantillons étudiés, calculées entre 5 et 65 o/o d'humidité relative, ainsi que (dans la dernière colonne) les diminutions de sorption relative.

TABLEAU VIII

Nature de l'échantillon	Durée de l'attaque sulfurique (minutes)						Diminution de la sorption relative moyenne. Valeurs extrêmes (en o/o)
	0	5	15	40	60	90	
Coton d'Égypte . . .	100	87	83,9	84		84,1	13-16
Cellulose de bois . . .	100	82,1	80,6	81,16		78,2	18-22
Coton mercerisé . . .	100	82,3	79,3	80			18-20
Rayonne de viscose . . .	100	78,4	78,6				21,5
Micelles:							
a) de coton mercerisé.			86				14
b) de bois mercerisé .			72,7		78		27,3
							22

Si l'on admettait que la sorption puisse être prise comme mesure relative de la fraction amorphe, il résulterait de ce tableau :

1° *qu'après 15 minutes d'attaque*, il reste :

79 o/o de la cellulose amorphe initiale pour le coton mercerisé,

78 o/o de la cellulose amorphe initiale pour la rayonne de viscose;

2° *qu'après 90 minutes d'attaque*, il reste :

84 o/o de la cellulose amorphe initiale pour le coton d'Égypte,

78 o/o de la cellulose amorphe initiale pour la cellulose de bois;

3° que les diverses micelles contiennent respectivement de 86 à 72,7 o/o de la cellulose amorphe contenue dans la cellulose dont elles sont issues.

Ceci semble difficilement conciliable avec les résultats des déterminations chimiques. Même si l'on admet que ceux-ci sont très contestables et que la destruction de la fraction amorphe n'est pas achevée en 30 minutes, il paraît néanmoins peu vraisemblable qu'après 90 minutes 16 o/o seulement de celle-ci soient détruits. Cette contradiction ne me semble pouvoir être levée que si l'on rejette l'hypothèse selon laquelle la fraction amorphe est exclusivement responsable de la sorption.

Par ailleurs, les quelques résultats obtenus avec les micelles semblent justifier cette façon de voir : la sorption observée dans ces cas étant encore relativement très importante. Sans doute les micelles contiennent-elles une fraction amorphe ; elles sont cependant fortement cristallisées, notablement plus que la cellulose dont elles proviennent ou que les hydrocelluloses intermédiaires (comme l'indiquent les clichés de diffraction X).

L'importance de la sorption par les micelles montre que la fixation de l'eau se fait aussi bien par la partie cristalline que par la partie amorphe. Ce fait d'ailleurs ne préjuge rien de la nature du phénomène, qu'il soit superficiel ou non. Il faut noter à ce propos que ce n'est qu'aux environs de 65 o/o d'humidité relative que l'eau sorbée par les micelles correspondrait à une couche monomoléculaire recouvrant entièrement la surface micellaire, ceci pour des micelles de 100 Å de diamètre. Pour les micelles de 50 Å, la quantité d'eau correspondante à une couche monomoléculaire est très supérieure aux sorptions observées.

Il est intéressant de comparer les sorptions absolues respectives, à 65 o/o d'humidité relative par exemple, des micelles à celles des différents échantillons (tableau IX).

TABLEAU IX

Nature des échantillons.	S. o/o
Coton d'Egypte naturel	7,8
Coton d'Egypte naturel hydrolysé 90 minutes	6,5
Rayonne de viscose.	14,5
Rayonne de viscose hydrolysée 15 minutes	11,7
Fibre de bois de sapin.	10,8
Fibre de bois de sapin hydrolysée 90 minutes	8,2
Bois mercerisé	12
Coton mercerisé.	9,9
Micelles :	
a) provenant de bois mercerisé (15 minutes)	8,5
provenant de bois mercerisé (60 minutes).	9,6
b) de coton (15 minutes)	9,04

Il ressort de ces chiffres notamment que la sorption des micelles est plus importante que celle du coton d'Egypte naturel. Il paraît cependant difficilement admissible que la fraction amorphe des micelles soit relativement plus importante que celle du coton.

La présente étude sur les micelles a porté sur un nombre trop restreint d'échantillons pour permettre des conclusions définitives. Une étude systématique de la sorption par les micelles reste à faire dont on peut espérer qu'elle permettra d'élucider les problèmes que pose ce phénomène.

CHAPITRE II

SORPTION DE LA VAPEUR D'EAU PAR LA CELLULOSE AYANT SUBI L'ACTION DE VIBRATIONS ULTRASONIQUES

Parmi les moyens physiques susceptibles de détruire ou de désordonner les régions cristallines de la cellulose, ainsi que de rompre la chaîne macromoléculaire, il était naturel de penser aux vibrations ultrasoniques.

L'action des ultrasons sur les macromolécules en *solution* a été étudiée par plusieurs auteurs. Szalay (53) le premier, signala l'action dépolymérisante des ultrasons de 720 khz sur des solutions de gomme arabique. G. Schmidt et O. Rommel (54) soumirent systématiquement à l'action d'ultrasons de 184 khz des solutions de polystyrène, d'acétate de polyvinyle, de nitrocellulose, etc. Dans tous les cas, après 2 heures environ de traitement, le D. P. passait d'une valeur ini-

tiale qui pouvait varier de 850 000 à 200 000, à une valeur finale qui était toujours de l'ordre de 30 000. Des travaux ultérieurs (55, 56, 57, 58) confirment l'action dépolymérisante des ultrasons sur les hauts polymères en solution.

En ce qui concerne l'action des ultrasons sur les fibres de cellulose, les seuls travaux sont ceux de Garnet (59) d'une part, et de K. Wuhrman, A. Heuberger et K. Muhlethaler (60) d'autre part. Ces derniers auteurs ont observé au microscope électronique la formation, après des temps d'action allant de 3 à 10 minutes, de fibrilles très fines de dimensions non uniformes.

L'action dépolymérisante des ultrasons est probablement, toutes choses étant égales par ailleurs, moins prononcée pour les fibres que pour les hauts polymères en solution. On doit s'attendre de plus à ce que cette action dépolymérisante s'accompagne d'une action de désorganisation structurale qui, par voie de conséquence, devrait se traduire par une modification de la capacité sorbante. La présente étude a pour objet précisément de vérifier cette hypothèse.

MODE OPÉRATOIRE

L'échantillon de fibre de cellulose est mis en suspension dans un liquide à travers lequel se propagent et qui transmet les vibrations ultrasoniques. Ce liquide joue le rôle d'agent auxiliaire de dispersion.

Les ultrasons utilisés, produits par une installation à magnétostriktion, avaient une fréquence de 20 khz. Un erlenmeyer de 250 cm³, contenant les fibres en suspension, est disposé au-dessus du bloc métallique feuilleté vibrant, et plonge comme lui dans l'eau; le fond du récipient est à 5 mm. de la face supérieure du bloc. L'échauffement de l'ensemble est évité par un serpentín refroidisseur.

On est en droit de penser que l'efficacité des vibrations ultrasoniques dépend de la nature du liquide dans lequel les fibres sont placées. Deux suspensions de la même cellulose de bois de sapin ont été utilisées : l'une dans l'eau, l'autre dans le tétrachlorure de carbone. Le choix de ces deux liquides de comportement à l'égard de la cellulose *a priori* très distinct, a été guidé par les raisons suivantes. L'eau, substance polaire, est de tous les liquides celui qui a le plus grand pouvoir de pénétration intraréticulaire en raison de la mobilité et de la petitesse de ses molécules; le tétrachlorure de carbone, substance non polaire, ne pénètre que très lentement la cellulose.

D'après P. H. Hermans (21) la pénétration du CCl₄ après une demi-heure est négligeable; d'autre part, Lauer (61) signale qu'à la saturation, le coton n'absorbe pas plus de 1 o/o de son poids de tétrachlorure.

La suspension aqueuse a été soumise à l'action des ultrasons pendant 18 heures, jusqu'à dissémination totale. En fin d'opération, il ne restait plus le moindre flocon en suspension; le liquide contenu dans l'erlenmeyer présentait l'apparence d'une solution colloïdale opalescente homogène. La cellulose a été rassemblée par centrifugation énergique, recueillie et séchée sous vide dans l'exsiccateur.

La suspension dans le tétrachlorure de carbone a été soumise aux ultrasons pendant plus de 30 heures. Malgré cette action prolongée, la suspension n'a pas sensiblement varié d'aspect; à peine le liquide paraissait-il un peu plus trouble en fin d'opération qu'au début. La cellulose était rassemblée en gros flocons quoique à plusieurs reprises, en cours d'opération, ils aient été déchiquetés et dispersés à l'aide d'un agitateur. La suspension a été filtrée et la cellulose recueillie. Celle-ci, une fois séchée, n'avait plus le même aspect qu'avant l'opération: les fibrilles étaient visiblement plus courtes et plus fines et l'ensemble d'apparence plus pulvérulente.

Résultats expérimentaux.

a) *Dépolymérisation*. — Le degré de dépolymérisation a été déterminé comme d'habitude par viscosimétrie de la solution acétonique de nitrocellulose. Les mesures ont donné les chiffres suivants:

Nature de l'échantillon	D. P.
Cellulose initiale	1 100
Cellulose ultrasonée dans H_2O . . .	800
Cellulose ultrasonée dans CCl_4 . . .	110

Il est curieux que l'action dépolymérisante ait été considérablement plus grande dans le tétrachlorure que dans l'eau: dans le premier cas le raccourcissement moyen des chaînes atteint 90 o/o, dans le second 27 o/o. Peut-être le liquide organique contenait-il des traces d'acide chlorhydrique dont l'action dépolymérisante se serait ajoutée à celle des ultrasons, ce que je n'ai pu vérifier.

b) *Sorption*. — Les isothermes à $20^{\circ}C \pm 0.5$ ont été tracées simultanément pour les deux échantillons ultrasonés et la cellulose originelle. Dans le tableau suivant sont consignées outre les sorptions absolues, les sorptions relatives (s_r).

Pour permettre d'établir une comparaison entre les effets respectifs des vibrations ultrasoniques et de l'hydrolyse, j'ai rassemblé dans le tableau X les sorptions relatives moyennes des hydrocelluloses dérivées du coton d'Égypte, et celles des échantillons obtenus à partir du même coton par action des ultrasons; figurent également dans ce tableau les degrés de polymérisation respectifs de ces échantillons

ainsi que les valeurs (exprimées en o/o) du rapport : D. P./D. P (coton initial).

TABLEAU X

T° C	H. R. (o/o)	Cellulose originale s (o/o)	Cellulose 2		Cellulose 3	
			s (o/o)	s _r (o/o)	s (o/o)	s _r (o/o)
— 20	4,4	3,0 ₄	1,8 ₆	61	1,6 ₄	54
— 13	9,6	5,5 ₄	2,6 ₃	74	2,3 ₆	67
— 7	15,5	4,3 ₂	3,4 ₄	79	3,0 ₇	71
0	26,11	6,0 ₄	4,7 ₈	79	4,4 ₅	74
3,5	33,6	6,5 ₄	5,1 ₄	78	5,0 ₂	77
7,5	44,2	7,7 ₀	6,8 ₀	88	6,0 ₄	78
10,5	54,3	9,2 ₀	8,2 ₉	90	7,9 ₉	86
13,5	64,16	10,8	10,3 ₂	95	8,6 ₀	79
16,10	78,12	13,2	12,8 ₉	90	10,4 ₂	78

Cellulose 2 : cellulose ultrasonée dans l'eau.
Cellulose 3 : cellulose ultrasonée dans CCl₄.

Il ressort de ce tableau que, dans les deux cas étudiés, la dépolymérisation de la cellulose s'accompagne d'une diminution de l'hygroscopicité ; c'est sans doute que la dégradation entraîne des transfor-

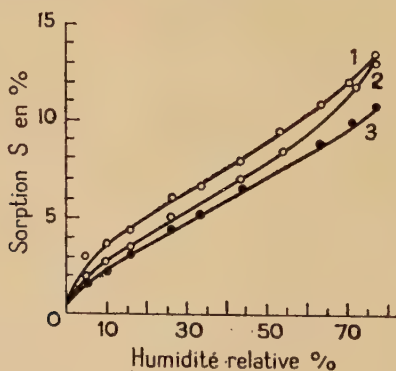


Fig. 13. — Courbe 1 : coton initial; courbe 2 : coton ultrasoné dans l'eau; courbe 3 : cellulose ultrasonée dans CCl₄.

mations structurales qui sont les causes véritables des modifications d'hygroscopicité. Mais on voit que l'action des ultrasons dans CCl₄, qui ramène le D. P. au dixième de sa valeur initiale, entraîne une

plus forte diminution de la sorption que l'hydrolyse pendant 90 minutes qui pourtant a un effet dépolymérisant presque double. Il reste d'ailleurs que l'expérience avec CCl_4 serait à reprendre (ce que je n'ai malheureusement pu faire) en s'assurant que l'effet dépolymérisant observé n'est pas dû à d'éventuelles traces d'acide chlorhydrique.

TABLEAU XI

	D. D.	D. P./D. Pi o/o	<i>S_{rm}</i> (o/o)
Coton d'Egypte initial	100	100	100
Coton hydrolysé 5 minutes	75	6,8	87
Coton hydrolysé 90 minutes	58	5,2	84
Coton ultrasoné dans l'eau	800	72	83
Coton ultrasoné dans CCl_4	110	10	76

On pourrait s'attendre à ce que les vibrations eussent pour effet de désordonner l'organisation structurale, donc de diminuer la cristallinité; s'il en était ainsi, on devrait par voie de conséquence, observer une augmentation d'hygroscopicité. C'est le contraire qui se produit. On doit en conclure que l'action dépolymérisante des ultrasons s'accompagne, tout comme la dégradation hydrolytique, d'une augmentation de la cristallinité.

Ces observations reposent sur un nombre trop restreint d'expériences pour avoir d'autre valeur qu'indicative; il serait souhaitable que soit entreprise une étude systématique étendue de l'action des ultrasons sur la sorption de la vapeur d'eau par les fibres de celluloses.

Dans le cadre où s'insère cette étude, il eût été intéressant de faire des mesures de sorption sur de la cellulose amorphe de différentes origines. Une telle cellulose ne présentant aucune diffraction sélective (disparition totale des interférences de la cellulose) a été obtenue pour la première fois par Hess et ses collaborateurs (66) par pulvérisation à sec dans un broyeur en porcelaine. D'autres auteurs (67, 68, 69, 70) ont repris ce procédé pour étudier la cellulose amorphe. J'ai essayé de préparer une telle cellulose en utilisant un broyeur vibrant à billes de porcelaine. A l'inverse de ce qu'on aurait dû observer, le broyage a eu pour effet une diminution sensible de l'hygroscopicité. J'ai constaté que la fine poudre obtenue contenait 40 o/o de porcelaine provenant de l'érosion des billes. Tous les essais tentés pour séparer par flottation dans un liquide organique de densité appropriée la cellulose de la porcelaine ont été vains. J'ai tenté alors d'effectuer le broyage non plus à sec mais en remplissant le broyeur de CCl_4 , espérant ainsi obtenir une séparation immédiate par densité. Cet essai n'a pas été plus heureux que le précédent.

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DE QUELQUES CONDITIONS DE PRÉPARATION SUR LA SORPTION PAR LA CELLULOSE RÉGÉNÉRÉE A PARTIR DE LA VISCOSE

Les études de sorption portant sur la cellulose régénérée faites jusqu'ici ont surtout eu pour objet de comparer, de ce point de vue, ce diverses celluloses entre elles et aux celluloses natives. Le travail le plus complet, celui de Urquhardt et Eckersall (8) a porté sur plus de 25 échantillons divers de rayonne : cuprammonique de viscose, à l'acétate, etc. Cette étude a permis de les classer : la rayonne à l'acétate a le pouvoir sorbant le plus faible, la rayonne de viscose le plus élevé. Pour chacune de ces rayones, la sorption relative (rapportée à celle du coton natif) n'est pas constante : elle passe par un maximum au voisinage de 30 o/o d'humidité relative. Les auteurs sont convenus cependant de définir pour chaque rayonne une sorption relative moyenne qui permet, en première approximation, de la caractériser et de la comparer aux autres. Ces sorptions relatives moyennes s'échelonnent entre 1,67 et 2,12 sur l'isotherme ascendante et entre 1,59 et 2,05 sur l'isotherme de désorption.

Plus récemment P. H. Hermans (21) a repris systématiquement les mesures de sorption de la vapeur d'eau par la cellulose régénérée à partir de la viscose. Cette étude avait entre autres pour objet de relier la sorption à la cristallinité. Pour ce faire, cet auteur a préparé, d'une part des fibres modèles isotropes, d'autre part des fibres modèles hautement orientées. Le premier type, agrégat isotrope de chaînes distribuées au hasard, réalise une approximation d'un état parfaitement désordonné des éléments constitutifs.

Le deuxième type est une approximation d'un état d'ordre tridimensionnel parfait, toutes les chaînes étant rectilignes et disposées parallèlement dans un réseau spatial régulier.

Les résultats obtenus par Hermans montrent que les sorptions respectives des différentes fibres de cellulose régénérée sont très voisines, et que leur sorption relative est voisine de 2. L'étirage, même à 100 o/o (effectué au premier stade de la préparation), n'entraîne qu'une faible diminution de la capacité sorbante, 3 o/o.

Le présent travail a porté exclusivement sur des fibres préparées à partir de viscose. Il a pour objet de déterminer l'influence sur la sorption, d'une part du vieillissement plus ou moins prononcé de l'alcali-cellulose, d'autre part du vieillissement du xanthate ; l'effet de l'orientation a été également étudié.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

L'alcali-cellulose à partir de laquelle ont été préparées les viscoses utilisées, a été divisée en quatre fractions vieilles respectivement pendant des durées différentes et dans des conditions par ailleurs identiques. Le vieillissement de l'alcali-cellulose s'accompagne d'une dégradation, phénomène dont la vitesse dépend naturellement d'un certain nombre de facteurs : durée du vieillissement, température, etc. La comparaison des viscoses, dérivées respectivement de ces quatre alcali-celluloses, peut se faire en les caractérisant par leur degré de polymérisation plutôt que par la durée du vieillissement des alcali-celluloses correspondantes, cette dernière grandeur étant évidemment moins significative que la première.

Des échantillons de cellulose régénérée ont été préparés à partir de chacune de ces quatre viscoses, et pour chacune d'entre elles à des intervalles de 24 heures pendant lesquels la maturation entraînait des modifications sensibles de la thixotropie, ces opérations ont été répétées jusqu'au moment où le filage a été rendu impossible en raison de la trop grande viscosité.

1. DÉTERMINATION DU D. P. DES VISCOSSES UTILISÉES. — Cette mesure a été faite par viscosimétrie de solutions acétoniques de nitrocelluloses dérivées respectivement des quatre viscoses.

a) *Préparation des solutions de nitrocellulose.* — Pour permettre une nitration satisfaisante, des filaments très fins de cellulose régénérée ont été préparés en laissant tomber la viscosse goutte à goutte dans une solution coagulante de sulfate d'ammonium fortement brassée par un agitateur tournant très rapidement. La nitration de ces filaments a été faite par la méthode habituelle à l'aide de la liqueur de Davidson (48 o/o NO_3H , 50 o/o PO_4H_3 , 2 o/o P_2O_5) ; puis la nitrocellulose était dissoute dans de l'acétone très pure ($d : 0,791$) à raison de 40 mg. par 20 ml. (concentration de la solution : 0,2 o/o).

b) *Mesure proprement dite du D. P.* — Elle était faite au viscosimètre Ostwald étalonné préalablement à l'acétone pure. La viscosité était mesurée à partir de la concentration initiale (0,2 o/o) pour des dilutions croissantes. De la courbe η_{sp}/c en fonction de c — qui est une droite — on déduit par extrapolation la viscosité intrinsèque d'une solution de dilution infinie. D'où le degré de polymérisation donné par :

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = k \text{ (D. P.)}$$

La constante de Staudinger K est égale à $11,5 \cdot 10^{-4}$ pour les solutions acétoniques de nitrocellulose.

Ces mesures ont donné les résultats suivants :

TABLEAU XII

Viscoses	Durée de vieillissement de l'alcali-cellulose (heures)	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0}$	D. P.
V ₁	5	5	575
V ₂	25	3,8	437
V ₃	45	3,2	368
V ₄	103	2,3	264

2. VIEILLISSEMENT DES VISCOSSES. — La maturation des viscoses a été suivie en mesurant chaque jour l'index de Hottenroth au moment de la préparation des filaments : une solution de chlorure d'ammonium à 10 o/o est versée goutte à goutte dans une solution agitée de 20 g. de viscose dans 30 cm³ d'eau, jusqu'à début de coagulation. Le volume de solution versée est l'index de Hottenroth. Le tableau XIII montre comment a varié, pour chacune des viscoses, l'index de Hottenroth au cours de leur vieillissement.

3. PRÉPARATION PROPREMENT DITE DES ÉCHANTILLONS. — a) *Filaments modèles isotropes*. — Les fibres de cellulose régénérée ont été préparées selon le procédé décrit par P. H. Hermans et A. J. de Leeuw (65). La viscose introduite dans un tube de verre vertical de 3 cm. de diamètre s'écoule par l'extrémité inférieure effilée en capillaire ; dimension du capillaire : diamètre 2 mm., longueur 10 mm. Le poids de la colonne de 60 cm. de viscose suffit en général à provoquer un écoulement lent ; cependant aux basses valeurs de l'index

TABLEAU XIII

Jours	V ₁		V ₂		V ₃		V ₄	
	D. P.	I. H.	D. P.	I. H.	D. P.	I. H.	D. P.	I. H.
1	575	9	437	11,2	368	11	264	12,1
2		7,5		8,7		9		9,3
3		6,7		7,1		8		8,6
4		4,8		5,7		6,3		6,6
5		2,7		4		4,5		5,5
6		2,4		3		2,5		3

de Hottenroth, il était nécessaire de provoquer l'écoulement en opérant sous pression d'air comprimé.

La visqueuse s'écoule dans une solution coagulante de sulfate d'ammonium à 14 o/o ($d = 1,08$) à la température de la pièce, où elle séjourne environ 5 minutes jusqu'à coloration blanche homogène du filament ; puis celui-ci est immergé dans l'acide sulfurique à 10 o/o pendant une demi-heure jusqu'à régénération complète de la cellulose. Après lavage à l'eau courante pendant une nuit, les fibres sont séchées à plat pour éviter toute tension, dans l'atmosphère de la pièce. Les fibres ainsi obtenues, jaunâtres et translucides, ont une section sensiblement constante et sont isotropes en raison de l'absence de tout étirage en cours de préparation.

b) *Fibres hautement orientées.* — Les fibres de xanthate préparées selon le procédé décrit, étaient amenées au double de leur longueur initiale (degré d'étirage : 100 o/o) à l'aide d'un cadre rectangulaire en tige d'acier inoxydable, dont un des petits côtés, mobile, pouvait être déplacé parallèlement à lui-même et bloqué ensuite dans la position désirée. L'étirage était fait lentement par petits allongements successifs.

Résultats.

A. FILAMENTS ISOTROPES. — Les mesures ont été faites en groupant chaque fois dans la même détermination quatre filaments préparés le même jour à partir respectivement des quatre viscoses ; à la cinquième balance était suspendu du coton d'Egypte naturel servant de terme de comparaison.

Une difficulté particulière a surgi, due à ce que les échantillons — contrairement à ce qui se passait pour les mesures de Hermans — n'étaient pas frais mais dataient d'environ un an au jour de l'expérience. En raison de cela, la vitesse de pénétration de la vapeur d'eau était très faible, particulièrement aux basses pressions. Pour chaque point, il a fallu attendre longtemps pour que l'équilibre soit réalisé. L. M. Pidgeon et Mass (5) qui, par souci de précision, avaient sensiblement augmenté par rapport à leurs prédécesseurs la durée des mesures, n'ont cependant jamais dépassé 48 heures. Il m'a fallu fréquemment, dès que la pression de vapeur d'eau devenait relativement forte, attendre 8 jours ou plus la réalisation de l'équilibre : le poids d'un échantillon peut facilement rester constant pendant plus d'une heure, l'équilibre semblant atteint ; puis comme si elle s'était frayée un nouveau passage, la vapeur d'eau reprend sa pénétration. C'est aux faibles valeurs de l'humidité relative que l'erreur qui pourrait résulter de cette lenteur de pénétration serait la

plus forte. Aussi, pour un certain nombre d'échantillons, me suis-je limité à trois déterminations.

L'ensemble des résultats obtenus avec les filaments isotropes est rassemblé dans les tableaux suivants ; chacun de ces tableaux correspond aux quatre filaments préparés le même jour à partir des quatre viscoses dont on disposait. Le symbole $f_{n-n'}$ désigne le filament préparé à partir de la viscose n au n' ^{ième} jour du vieillissement de la viscose ; ainsi le filament f_{3-5} a été préparé à partir de la viscose V_3 (D. P. = 368) au cinquième jour de son vieillissement.

TABLEAU XIV

Filaments préparés le 1^{er} jour.

H. R. (0/0)	s					s _r (0/0)			
	Coton d'Egypte	<i>f</i> ⁽¹⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽²⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽³⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽⁴⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽¹⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽²⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽³⁻¹⁾	<i>f</i> ⁽⁴⁻¹⁾
1,6	0,59	0,047	0,09	0,05	0,06	7,8	15	8,4	8,3
15,5	2,69	0,26	0,29	0,24	0,25	9,7	10	8,9	9,2
20,1	3,11	0,40	0,41	0,35	0,32	12	12	11	10
26,11	3,71	1,33	1,34	1,13	1,10	35	35	30	30
29,12	3,87	1,50	1,53	1,30	1,28	38	38	33	33
36,0	4,34	1,99	2,01	1,02	1,03	45	46	44	44
59,9	6,76	8,83	8,77	8,50	8,58	130	129	125	126
68,3	7,81	10,72	10,73	10,4	10,3	137	137	133	133

TABLEAU XV

Filaments préparés le 2^e jour.

H. R. (0/0)	s					s _r (0/0)			
	Coton d'Egypte	f ₍₁₋₂₎	f ₍₂₋₂₎	f ₍₃₋₂₎	f ₍₄₋₂₎	f ₍₁₋₂₎	f ₍₂₋₂₎	f ₍₃₋₂₎	f ₍₄₋₂₎
16,7	2,80	0,29	0,21	0,22	0,21	10	7	7	7
26,11	3,71	3,69	3,09	3,21	3,26	99	83	86	87
50,7	5,88	8,14	7,58	7,83	8,42	139	129	133	142

TABLEAU XVI

Filaments préparés le 5^e jour.

H. R. (o/o)	s					s _r (o/o)			
	Coton d'Égypte	f(1-5)	f(2-5)	f(3-5)	f(4-5)	f(1-5)	f(2-5)	f(3-5)	f(4-5)
4,42	1,25	0,02	0,01	0,02	0,04	1,5	0,7	1,5	3
9,64	1,85	0,14	0,12	0,14	0,14	7,5	5,5	7,5	7,5
15,48	2,69	0,58	0,52	0,61	0,58	21	19	23	21
26,11	3,71	3,19	3,02	3,42	3,23	85	81	92	86
33,58	4,23	5,60	5,36	5,79	5,54	132	126	136	130
60,37	6,81	11,74	11,4	11,77	11,55	172	167	173	169

TABLEAU XVII

Filaments préparés le 6^e jour.

H. R. (o/o)	s					s _r (o/o)			
	Coton d'Égypte	f(1-6)	f(2-6)	f(3-6)	f(4-6)	f(1-6)	f(2-6)	f(3-6)	f(4-6)
16,7	2,80	0,09	0,09	0,09	0,08	3,2	3,2	3,2	3,1
26, II	3,71	1,8	1,7	1,8	1,7	48	47	48	47
36	4,34	5,81	5,45	5,47	5,30	133	125	126	121

Ces derniers filaments (tableau XVII) ont dû être préparés sous pression en raison de la grande viscosité du xanthate. La lenteur de pénétration de la vapeur d'eau a été telle que, pour chacune des trois valeurs de l'humidité relative, il a fallu 10 jours pour atteindre l'équilibre.

L'ensemble des résultats groupés dans les quatre tableaux précédents n'est pas concluant. On doit remarquer en premier lieu que, dans les cas étudiés, la sorption relative d'un filament varie entre des limites tellement éloignées que la sorption relative moyenne perd toute signification, même comparative. Cette variation énorme de la sorption relative qui n'approche et encore que d'assez loin les valeurs habituellement observées avec les celluloses régénérées (200 o/o envi-

ron), doit être attribuée au fait que, malgré la durée considérable des mesures, la plupart des déterminations ne correspondent qu'à des états de faux équilibre. Les sorptions relatives sont d'autant plus faibles que l'humidité relative est faible aussi; il s'ensuit que la forme de l'isotherme (qu'il n'a pas été jugé utile de tracer) en est affectée: au lieu d'être à l'origine tangente à l'axe des ordonnées, elle l'est à celui des abscisses.

Si l'on range par exemple les quatre filaments du premier jour dans l'ordre des hygroscopicités décroissantes, et ceci pour chaque valeur de l'humidité relative, on voit (tableau XIV) que cet ordre est indépendant de l'humidité relative et que le filament dérivé de la viscosse V_1 (D. P. : 575) est systématiquement le plus hygroscopique, celui provenant de V_4 (D. P. : 306) le moins. Mais cet ordre ne se retrouve pas dans les tableaux suivants. Cela semble indiquer que si le vieillissement de l'alcali-cellulose et la dépolymérisation corrélative ont une influence sur la sorption des fibres régénérées, l'importance de cette influence est relativement faible.

Le vieillissement de la viscosse proprement dite, ne semble pas non plus avoir une influence définie sur la valeur de la sorption. Mais elle en a une considérable sur la vitesse de pénétration de la vapeur d'eau, celle-ci devenant tellement faible pour les fibres filées au 6^e jour, qu'il faut pour celles-ci une durée d'attente considérable pour atteindre la saturation vraie.

On peut conclure de cet ensemble de résultats :

1^o que les facteurs qui auraient une influence décisive sur la sorption des fibres régénérées à partir de la viscosse, ne sont pas ceux (vieillissement de l'alcali-cellulose et vieillissement de la viscosse) dont le rôle a été étudié ici ;

2^o que le vieillissement de la cellulose régénérée a une influence notable sur la vitesse de pénétration de la vapeur d'eau.

B. FILAMENTS ORIENTÉS. — Deux fibres étirées à 100 o/o ont été préparées respectivement à partir des viscoses V_1 et V_2 , au troisième jour de leur vieillissement; à partir de chacune de celles-ci et le même jour, a été également préparé un filament non étiré. Dans le tableau qui suit, la sorption relative pour chacun des filaments étirés est rapportée au filament isotrope correspondant et non au coton d'Égypte.

Les courbes des figures 14 et 15 traduisent respectivement les résultats relatifs aux filaments étudiés.

TABLEAU XVIII

H. R. o/o	$f(1-3)$			$f(2-3)$		
	Isotrope s (o/o)	Etiré s (o/o)	s_r (o/o)	Isotrope s (o/o)	Etiré s (o/o)	s_r (o/o)
0,08	0,018	0	0	0,01	0,03	2,14
4,42	0,04	0,05	1,48	0,02	0,074	2,64
9,64	0,11	0,16	1,45	0,08	0,19	2,23
16,7	0,50	0,71	1,42	0,37	0,81	2,18
26,1	1,75	2,45	1,40	1,29	2,82	2,18
36,02	3,67	4,98	1,35	2,76	5,45	1,97
47,4	7,35	8,34	1,13	5,74	8,62	1,50
51,83	8,71	9,02	1,03	8,40	9,25	1,10
58,98	10,0	10,3	1,02	9,83	10,5	1,07
65,30	11,3	11,5	1,02	11,0	11,8	1,06
84,58	17,1	17,1	0,99	17,0	18,3	1,07

Hermans (15) signale que l'étirage semble provoquer une faible diminution de l'hygroscopicité. Ce n'est pas ce qui a été observé ici : dans les deux cas étudiés, l'étirage a eu pour effet d'augmenter légè-

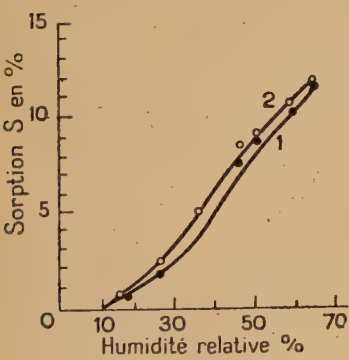


Fig. 14. — Filaments 1-3.
Courbe 1 : isotrope.
Courbe 2 : orienté.

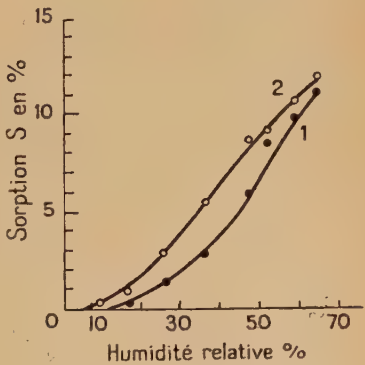


Fig. 15. — Filaments 2-3.
Courbe 1 : isotrope.
Courbe 2 : orienté.

rement l'hygroscopicité, augmentation qui tend à s'annuler vers les valeurs élevées de l'humidité relative. La raison de ce désaccord est probablement la suivante : les fibres étirées étant de diamètre notablement plus faible (la moitié à peu près) que celui des fibres iso-

tropes correspondantes, l'état d'équilibre atteint au cours des expériences, se rapprocherait plus dans le premier cas que dans le second de la saturation. De toutes façons, il reste que l'effet de l'orientation, contre-balancé ici par la lenteur de pénétration, est très faible.

Dans le cas des fibres orientées comme dans celui des fibres isotropes, le fait qu'on a opéré sur des filaments vieux de plus d'un an a eu un effet déterminant sur les résultats et explique l'aspect inhabituel des isothermes. Les fibres vieilles ont une hygroscopicité apparente plus faible que celle des fibres fraîches en raison, comme il a été dit plus haut, de la grande lenteur de pénétration de la vapeur d'eau dans de telles fibres, les états d'équilibre observés sont d'autant plus éloignés de la saturation vraie que la pression de la vapeur d'eau est plus faible.

BIBLIOGRAPHIE

1. BAIN (Mc). — *The sorption of gases and vapours by solids*, London, 1932.
2. MULLER (E.). — *Dinglers Polytech. J.*, 1882, **245**, 210.
3. BRUNAUER. — *Physical Adsorption*, Princeton, 1945.
4. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361 et 1932, **54**, 2798.
5. BOER (J. H. DE) et ZWIKKER (C). — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **3**, 407.
6. BRADLEY (R. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1836, 1467.
7. BRUNAUER (S.), EMMETT (P. H.) et TELLER (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
8. URQUHARDT (A. R.) et WILLIAMS (A. M.). — *J. Text. Inst.*, 1924, **15**, 138, 433, 550, 559; 1925, **16**, 155; 1928, **17**, 38.
9. URQUHARDT (A. R.) et ECKERSALL (N.). — *J. Text. Inst.*, 1932, **23**, 163.
10. FILBY (E.) et MASS (O.). — *Can. J. Research*, 1935, **13**, 1.
11. PIDGEON (L. M.) et MASS (O.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1053.
12. GSPACE (N. H.) et MASS (O.). — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 3046.
13. SHEPPARD (S. E.) et NEWSOME (P. T.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 285; *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 1153.
14. SEBORG (C. O.), SIMMONDS (F. A.) et BAIRD (P. K.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 124, 125.
15. HERMANS (P. H.). — *Contribution to Physics of Cellulose-fibres*, Elsevier, 1946.
16. BULL (H. B.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1499.
17. BOYD (G. E.) et LIVINGSTONE (H. K.). — 1942, **64**, 2383.
18. VALKO. — *Cellulose et cellulose derivatives*, Interscience publishers N. Y., 1943.
19. KATZ (J. R.). — *Kolloidchem.*, 1917, **9**, 111; *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 279.
20. HESS (K.). — *Z. Physik. Chem.*, 1941, **49**, 64; 1944, **193**, 234, 248; *Kolloid Z.*, 1942, **98**, 148, 290.
21. HERMANS (P. H.). — *Contribution to Physics of cellulose*, Elsevier, 1946.
22. HERMANS (P. H.) et WEIDINGER (A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68-71**, 1138.
23. ASSAF (A. G.), PURVES (R. H. et C. B.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 59.
24. CONRAD (C. C.) et SCROOGGIE (A. G.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 592.

25. LOWELL (E. L.) et GOLDSCHMIDT (O.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 811.
26. NICKERSON (R. F.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 85 et 480; *Ind. Eng. Anal.*, 1941, **13**, 423; *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, 1022.
27. NICKERSON (R. F.) et HABRLE (J.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 1115; 1946, **38**, 299; 1947, **39**, 1507.
28. HOWARD. PHILIPP (J.). NELSON (MARY L.) et ZUFLE (HILDA M.). — *Text. Res. J.*, 1947, **17**, 585.
29. NELSON (MARY L.) et CONRAD (CARL M.). — *Text. Res. J.*, 1948, **18**, 149.
30. HESS (K.) et TROGUS (C.). — *Z. Physik Chem.*, 1931, **15**, 157; *Kolloid Z.*, 1934, **68**, 168.
31. GOLDFINGER (G.), MARK (H.) et SIGGIA (S.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 1083.
32. LEGRAND (C.). — *C. R.*, 1948, **226**, 1983.
33. HERMANS (P. H.) et WEIDINGER (A.). — *J. Colloid. Sc.*, 1946, **1**, 185.
34. PEIRCE (F. T.). — *J. Text. Inst.*, 1929, **20**, 133.
35. WINNING (C. H.) et WILLIAMS (J. W.). — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2915.
36. SHEPPARD (S. E.) et NEWSOME (P. T.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 285.
37. PIDGEON (L. M.). — *Canad. Research*, 1935, **12**, 41.
38. FLORY (P. J.). — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 51.
39. HUGGINS (M. L.). — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1942, **43**, 1.
40. GUGGENHEIM. — *Proc. Roy. Soc.*, Londres, 1944, **183 A**, 213.
41. SIMHA (R.) et ROWEN (J. W.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1663.
42. CHAMPETIER (G.). — *Ann. Chimie*, 1933, **20**, 5; *C. R.*, 1931, **192**, 1593 et 1932, **195**, 280.
43. TANKARD (J.). — *J. Text. Inst.*, 1937, **28**, 263.
44. HEYMANN (E.) et KILLOY (G. C. Mc.). — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 195.
45. CHAMPETIER (G.) et VIALARD (R.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1042.
46. SHEPPARD (S. E.) et NEWSOME (P. T.). — *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 1817.
47. STROMBERG. — *Kgl. Svenska Vetenskapakad. Hadl.*, 1928, **6**, 21.
48. WULFF. — *Nature*, 1929, **123**, 682.
49. IHMORI. — *Wied. Ann. der Physik*, 1886, **27**, 481.
50. GIESEN. — *Ann. der Phys.*, 1903, **31**, 1006.
51. BAIN (Mc) et BAKER. — *J. Amer. Chem.*, 1926, **48**, 693.
52. BAIN (Mc) et TANNER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **A 125**, 579.
53. SZALAY. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, **A 164**; *Phys. Z.*, 1934, **35**, 293.
54. SCHMIDT (H.) et ROMMEL (O.). — *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 659; *Z. Phys. Chem.*, 1939, **A 185**, 97.
55. KEITI SIBATA. — *Res. Inst. Lab.*, Tokyo, 1940, **35**, n° 3, 1.
56. SCHMIDT (G.) et BEUTENMULLER (E.). — *Z. Elektr.*, 1943, **43**, 325.
57. MARK (H.). — *J. Accoust. Soc. Am.*, 1945, **16**, 183.
58. SCHMIDT (G.) et BEUTENMULLER (E.). — *Z. Elektr.*, 1944, **50**, 209.
59. GARNET (P.) HAM. — *Can.*, 1944, **423**, 382.
60. WUHRMANN (K.), HEUBERGER (A.) et MUHLETHALER (K.). — *Experientia*, 1946, **2**, 105.
61. LAUER (K.). — *Kolloid. Z.*, 1944, **107**, 86.
62. RANBY (B. G.). — *Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**.
63. RANBY (B. G.) et RIBI (E.). — *Vl.*, **1**, 12, 1950.
64. MARK (H.). — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 764.
65. HERMANS (P. H.) et LEEUW (A. J. DE.). — *Kolloid. Z.*, 1937, **82**, 321.
66. HESS, STEURER (K.) et FROMM (H.). — *Kolloid. Z.*, 1942, **98**, 158.
67. HUSEMAN (E.) et CARNAP (A.). — *J. Makromol. Chem.*, 1944, **1**, 158.
68. HERMANS (P. H.). — *Text. Res. J.*, 1946, **16**, 545.
69. HERMANS (P. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2730.
70. NELSON (MARY L.) et CONRAD (O. M.). — *Text. Res. J.*, 1948, **18**, 155.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDRURES ALCALINS

PAR ALBERT HÉROLD

INTRODUCTION

Gay-Lussac et Thénard ⁽¹⁾ montrèrent dès 1811 que le sodium et le potassium, chauffés dans l'hydrogène, se combinent avec ce gaz. Ils montrèrent aussi que le composé formé, ou hydrure, est dissocié en ses éléments par une élévation suffisante de la température. Ces chimistes ont ainsi décrit une réaction réversible bien avant que se fût dégagée la notion d'équilibre chimique.

Gay-Lussac et Thénard ne réussirent pas à séparer les hydrures de l'excès de métal alcalin auquel ils étaient mélangés.

Troost et Hautefeuille ⁽²⁾ qui reprirent l'étude des hydrures en 1874, ne furent pas plus heureux.

C'est en 1900 seulement que Henri Moissan ⁽³⁾ isola les hydrures et établit leur formule exacte, de type HM (M = métal alcalin). Ce chimiste étudia aussi de façon complète les réactions des hydrures en chimie minérale.

Parmi les travaux consacrés aux hydrures, un certain nombre portent sur la mesure des tensions de dissociation de ces composés. Les principaux sont ceux de Troost et Hautefeuille ⁽²⁾, Elster et Geitel ⁽⁴⁾, Keyes ⁽⁵⁾, Ephraïm et Michel ⁽⁶⁾, Crenshaw ⁽⁷⁾, enfin (*) Hackspill et Borocco ⁽⁸⁾.

Les résultats obtenus par ces divers auteurs concordent mal.

Par ailleurs les conditions exactes de température et de pression dans lesquelles l'hydrogène réagit avec les alcalins n'ont pas été sérieusement étudiées.

Je me suis donc proposé :

1° De préciser les conditions de formation des hydrures.

2° D'étudier leur dissociation par la chaleur.

(1) GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Rech. Physico-chim.*, 1811, 1, 176.

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. Chim. Phys.*, 1874 [5], 2, 274.

(3) MOISSAN, *C. R.*, 1902, 134, 18 et 71 ; 1902, 185, 647 ; 1903, 135, 587 et 1177.

(4) ELSTER et GEITEL, *Physik.*, 1910, 11, 257.

(5) KEYES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, 34, 779.

(6) EPHRAÏM et MICHEL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 762.

(7) CRENSHAW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937 [6], 59, 2015 et 2724.

(*) Ces derniers auteurs ont surtout mesuré les différences de tension entre les hydrures et les deutériures alcalins.

(8) HACKSPILL et BOROCOCCO, *Bull. Soc. Chim. F.*, 1939 [5], 6, 91, *Ann. de Chim.*, 12^e série, t. 6 (Juillet-Août 1951).

Ce programme revient en somme à reprendre, avec plus de moyens, les expériences initiales de Gay-Lussac et de Thénard.

Mon travail porte sur les hydrures de sodium, de potassium, de rubidium et de cæsium. Le lithium qui s'écarte beaucoup du groupe homogène formé par ces quatre métaux a été laissé de côté.

L'exposé comprend trois parties :

- 1^o Matières premières utilisées.
- 2^o Formation des hydrures.
- 3^o Dissociation des hydrures.

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES

I. — HYDROGÈNE

J'ai employé l'hydrogène industriel comprimé après passage sur du cuivre chauffé et séchage sur du sodium. L'appareil purificateur comprend successivement : un robinet à vide en pyrex ; un tube de porcelaine contenant la toile de cuivre ; le tube à sodium en pyrex ; un robinet de sortie semblable au robinet d'entrée ; un manomètre à mercure. Ces diverses parties sont soudées entre elles de façon à constituer un ensemble rigoureusement étanche.

Le tube à sodium est réalisé suivant une technique nouvelle et très simple : on introduit alternativement dans un tube en pyrex des copeaux de magnésium et de petits morceaux de sodium ; on y fait le vide à la pompe à palette, après l'avoir soudé au tube à cuivre ; on chauffe le sodium qui se dépose en couches minces sur les copeaux de magnésium, présentant une grande surface. Par action de la vapeur d'eau, le sodium forme de la soude qui est encore un bon desséchant. Le magnésium aussi est actif et réduit la vapeur d'eau. Le tube peut être régénéré par chauffage sous vide tant qu'il reste du sodium non oxydé.

Afin de pouvoir opérer sous plusieurs atmosphères, j'ai pris les précautions suivantes :

a) L'hydrogène est amené du cylindre d'acier à l'appareil purificateur par un tube de buna qui résiste très bien à la pression.

b) Les robinets à vide en pyrex sont munis de dispositifs métalliques retenant le barillet dans le boisseau tout en laissant sa rotation libre (fig. 1).

c) Le tube en U du manomètre à mercure est fermé à son extrémité

libre. Celle-ci, soigneusement calibrée, est remplie d'hydrogène pur et sec, dont la pression est donnée par la loi de Mariotte. On peut ainsi mesurer les pressions de 1 à 5 atmosphères à 0,5 o/o près.

L'hydrogène sortant de l'appareil ainsi décrit laisse inaltérée la surface bien brillante d'un métal alcalin fondu sous vide. C'est dire qu'il est exempt d'oxygène et de vapeur d'eau. Comme il peut contenir un peu d'azote, j'ai préparé dans certains cas de l'hydrogène très pur en décomposant l'hydruure de potassium par la chaleur.

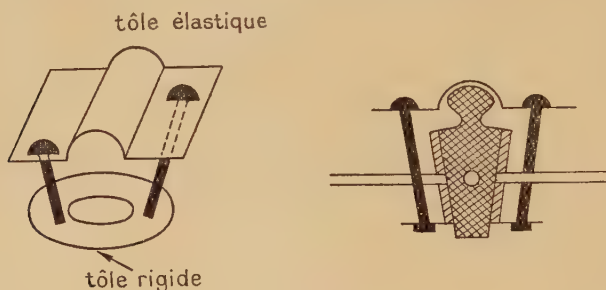


Fig. 1.

II. — MÉTAUX ALCALINS

J'ai préparé les métaux alcalins par la méthode due au professeur L. Hackspill, et qui consiste à les déplacer de leurs chlorures par le calcium sous vide et à haute température. Une distillation sous vide purifie les métaux et permet de les introduire dans les appareils en évitant l'oxydation. Ces techniques sont aujourd'hui trop classiques pour qu'il soit utile de les décrire ici.

La méthode de préparation à partir des chlorures n'est pas avantageuse pour le sodium. J'ai donc préféré utiliser le métal du commerce en lui faisant subir une distillation avec élimination de portions de tête et de queue égales à 1/4 de la masse environ.

Le point de fusion des métaux a été choisi comme critère de leur pureté. Des traces de corps étrangers suffisent pour l'abaisser fortement. Sa mesure a été effectuée comme suit :

Un tube scellé contenant une goutte de métal distillé sous vide est placé dans un thermostat dont la température est réglée à 0°1 près ; on mesure par approximations successives la température de coulée du métal. On a admis que celui-ci avait une pureté suffisante lorsque son point de fusion présentait avec la valeur internationale un écart inférieur à 0°2.

Les métaux sont conservés en ampoules scellées.

DEUXIÈME PARTIE

FORMATION DES HYDRURES ALCALINS

La formation des hydrures alcalins pose deux questions principales.

1° A quelles températures l'hydrogène commence-t-il à réagir avec les métaux alcalins et quelle est l'influence de cette variable sur la vitesse de réaction.

2° Quelles sont les meilleures conditions pour obtenir une réaction rapide et complète, c'est-à-dire pour préparer les hydrures purs.

J'ai essayé de répondre à ces questions dans les chapitres I et II qui forment cette deuxième partie.

CHAPITRE PREMIER

A) ETAT DE LA QUESTION

Troost et Hautefeuille ⁽¹⁾ affirment que le sodium et le potassium ne réagissent avec l'hydrogène qu'à partir de 200° C.

Au contraire Ephraïm et Michel ⁽²⁾ disent avoir obtenu combinaison du sodium avec l'hydrogène à 90° C. Les autres auteurs se bornent à dire qu'il n'y a pas réaction entre les alcalins et l'hydrogène à la température ordinaire. Afin de trancher cette question, j'ai monté l'appareil dont la figure 2 donne le schéma.

B) EXPÉRIENCES QUALITATIVES

L'ampoule de verre A₁ contient un métal alcalin introduit par distillation sous vide, et dispersé en fines gouttelettes brillantes sur la paroi de verre.

Elle est placée dans un thermostat et reliée par le robinet r₁ à un appareil comprenant un manomètre fermé, une ampoule d'hydrure

⁽¹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. Chim. Phys*, 1874 [5], 2, 274.

⁽²⁾ EPHRAÏM et MICHEL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 762.

de potassium munie d'un robinet r_2 , et une pompe à vapeur de mercure, séparée du reste de l'appareil par le robinet r_3 .

r_1 étant fermé, on fait le vide dans l'appareil, y compris l'ampoule A_2 ; puis, on ferme r_3 et on chauffe A_2 de façon à décomposer l'hydrure de potassium et à libérer de l'hydrogène pur; on refait le vide de façon à éliminer les dernières traces de gaz étrangers et on chauffe une nouvelle fois A_2 . Ouvrant alors r_1 , on met en présence de l'hydrogène pur avec une surface parfaitement propre de métal

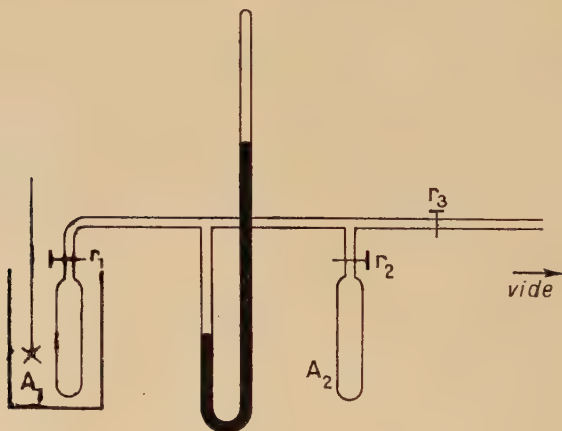


Fig. 2.

alcalin. On ferme r_2 , et on suit l'absorption de l'hydrogène en visant le niveau du mercure à l'aide d'une lunette.

J'ai opéré avec des pressions d'hydrogène de 3 à 400 mm. de mercure; les expériences sont concluantes :

Le sodium, le potassium, le rubidium et le cæsium se combinent avec l'hydrogène au-dessous de leur point de fusion avec formation d'hydrure. Ce dernier est reconnaissable au blanchiment des couches minces de métal et, après un temps suffisamment long, aux petits cristaux qui se forment à la surface des gouttes de métal.

C) EXPÉRIENCES QUANTITATIVES

§ 1. Définition de la vitesse de réaction. — Soit dx le nombre de centimètres cubes (ramenés dans les conditions normales) qui se combinent avec une masse de métal de surface S dans l'intervalle de temps infiniment petit $d\tau$, et pour la température t supposée uni-

forme. La vitesse de combinaison de l'hydrogène avec le métal pour la surface S , la pression p , et la température t , vaut $\frac{dx}{d\tau}$.

Il est conforme à la théorie cinétique d'admettre que la vitesse est proportionnelle à la surface du métal et, dans de larges limites, à la pression p de l'hydrogène. On peut donc définir une vitesse par unité de surface, soit $\frac{1}{S} \frac{dx}{d\tau}$, grandeur qui est fonction de p et de t seuls, pour un métal donné. En multipliant par $\frac{760}{p}$ la vitesse relative à la pression p , on obtiendra celle relative à la pression normale de 760 mm. de mercure. La grandeur $V = \frac{1}{S} \frac{760}{p} \frac{dx}{d\tau}$ est donc fonction uniquement de la température et de la nature du métal. C'est elle que j'ai tenté de mesurer.

§ 2. Principe des mesures. — Les mesures se font à l'aide de l'appareil déjà représenté à la figure 2.

La tubulure joignant l'ampoule A_1 au manomètre, et dont la température est mal définie, est mince, son volume est faible. L'appareil comprend donc :

1° Le volume intérieur v_i de l'ampoule A_1 , dont la température t_i est celle du thermostat.

2° Le volume v_e extérieur au thermostat, dont la température t_e est celle de la pièce.

Les nombres n_i et n_e de centimètres cubes (ramenés dans les conditions normales) respectivement contenus dans les 2 volumes sous la pression p , sont :

$$n_i = v_i \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t_i} \quad \text{et} \quad n_e = v_e \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t_e}.$$

L'appareil contient en tout $n = n_i + n_e$ centimètres cubes d'hydrogène. L'appareil étant étanche, on a naturellement : $dx = -dn$.

On mesure donc à l'instant τ' , la pression p' , et les températures t'_i et t'_e ; puis, à l'instant τ'' , la pression p'' , et les températures t''_i et t''_e .

On en tire les volumes n' et n'' contenus dans l'appareil à ces instants, et on prend comme valeur de la vitesse relative à la température t_i , l'expression $V = \frac{1}{S} \frac{n' - n''}{\tau' - \tau''} \frac{760}{\frac{p'}{p' + p''} \cdot 2}$.

Cette expression se ramène à la formule de définition $V = \frac{1}{S} \frac{dx}{d\tau} \frac{760}{p}$ lorsque l'intervalle $\tau' - \tau''$ tend vers zéro. Elle n'est valable que si p

varie assez peu au cours de la mesure pour que l'on puisse confondre sa valeur moyenne avec la demi-somme $\frac{p' + p''}{2}$.

D'autre part, si l'on veut que la vitesse ainsi mesurée représente la vitesse de combinaison de l'hydrogène avec le métal alcalin, il faut opérer à des températures et sous des pressions telles que la vitesse de décomposition de l'hydrure formé puisse être négligée.

§ 3. Le problème des surfaces. — Les vitesses sont très faibles, surtout aux basses températures. On est donc amené à augmenter le plus possible la surface du métal alcalin en le déposant par distillation en couches minces ou en fines gouttelettes sur des corps inertes. On se trouve alors en face d'une grosse difficulté. Non seulement la surface n'est pas mesurable, mais elle varie au fur et à mesure de la combinaison du métal avec l'hydrogène. Les couches minces sont épuisées les premières et il ne reste finalement que les grosses gouttes, qui, elles-mêmes, se recouvrent peu à peu d'une couche d'hydrure.

Deux séries de mesures s'imposaient :

1° Mesure de la vitesse à différentes températures, avec une surface considérable de métal, les surfaces, et par suite les vitesses, étant connues à un facteur constant près.

2° Mesure de la vitesse à une seule température, avec une surface faible mais connue, de façon à déterminer ce facteur.

Ces mesures reposent sur les considérations suivantes :

a) La surface du métal liquide ou solide varie peu avec la température dans l'intervalle de moins de 100° où les mesures sont faites. La variation de volume au point de fusion est de l'ordre de 2 o/o ; on peut donc admettre que la surface du métal fondu égale celle du métal solide. La surface est alors fonction du seul nombre x de centimètres cubes d'hydrogène combiné depuis le début des mesures.

b) A une température donnée, la vitesse relative à l'ensemble de la surface lui est proportionnelle.

On mesure donc, pour différentes températures du métal alcalin, la vitesse $\frac{760}{p} \cdot \frac{dx}{d\tau}$ relative à l'ensemble de la surface, que j'appelle vitesse brute. On obtient pour les températures t'_i, t''_i, t'''_i les valeurs V', V'', V''' , de cette dernière. Toutes les deux ou trois mesures, on intercale une mesure de la vitesse brute V_r relative à une même température t_r dite température de référence. On trace la courbe $V_r = f(x)$, dont la courbe (1) de la figure 3 donne l'allure générale. On choisit une valeur arbitraire U de V_r comme correspondant à une surface unité. La surface relative à une valeur quelconque de x est alors connue : elle vaut $\frac{V_r}{U}$.

Les valeurs V' , V'' , V''' sont mesurées au voisinage de valeurs x' , x'' , x''' de x . La courbe $V_r = f(x)$ fait correspondre à celles-ci les vitesses V'_r , V''_r , V'''_r . On obtiendra les valeurs de la vitesse relatives à la « surface unité », ou vitesses corrigées, en divisant V' , V'' , V''' par les « surfaces » $\frac{V'_r}{U}$, $\frac{V''_r}{U}$, $\frac{V'''_r}{U}$.

La « surface unité » est inconnue. Pour la déterminer, au lieu de disperser le métal sur une large surface, on le rassemble au fond d'un tube cylindrique vertical de section connue S et on mesure la vitesse $\frac{760}{p} \cdot \frac{dx}{d\tau}$ relative à l'ensemble de la surface à une même température.

On trace la courbe $V_{\text{brute}} = f(x)$ qui a l'allure indiquée par la courbe (2) de la figure 3.

La partie AB correspond à la somme des vitesses relatives à la section S du tube et à la surface des petites quantités de métal condensées sur les parois latérales de l'ampoule au cours du remplissage. La branche BC correspond à la seule section du tube; la vitesse diminue lentement au fur et à mesure que l'hydrure formé isole le métal.

En extrapolant pour $x = 0$, on a la valeur exacte relative à la section S .

Les deux séries de mesures qui viennent d'être décrites permettent de connaître la valeur de la vitesse V à toute température.

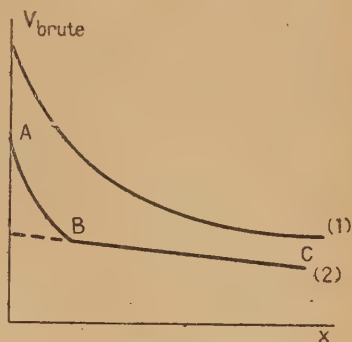


Fig. 3.

§ 4. Appareillage et manipulations. — 1° PRÉPARATION DE L'AMPOULE CONTENANT LE MÉTAL ALCALIN. — Le métal est introduit dans l'ampoule A par distillation dans le vide de la trompe à diffusion contrôlé à l'aide d'une petite jauge tournante. Afin d'accroître leur surface, le sodium et le potassium ont été distillés sur des copeaux d'aluminium. On a vérifié que ceux-ci ne contenaient ni zinc, ni cuivre, métaux susceptibles de donner des alliages avec les alcalins. Après dégraissage à l'éther et à l'acétone, les copeaux ont été dégazés par un chauffage de plusieurs heures sous vide à 400° C. Le rubidium et le césium ont été distillés simplement sur le verre.

2° MESURE DE LA PRESSION. — La visée des baromètres à mercure était faite à l'aide d'une lunette munie d'un vernier au 1/10 mm. On tenait compte des variations de température de la pièce.

3° MESURE DES VOLUMES. — Le volume v_i de l'ampoule A_1 est mesuré avant l'introduction du métal alcalin par la différence de poids entre l'ampoule pleine d'eau et l'ampoule vide. On néglige la variation de volume produite par le scellement de l'étranglement. Il faut retrancher du volume ainsi mesuré, celui du métal alcalin introduit. Ce dernier est faible et connu avec une approximation suffisante.

Le volume v_e des tubulures extérieures au thermostat varie avec la position du niveau de mercure dans le manomètre. Il est facile de tenir compte de cette variation, en connaissant la section du tube manométrique. La mesure de v_e s'effectue en introduisant dans ce volume des quantités connues de gaz et en mesurant les pressions correspondantes.

4° MESURE ET RÉGLAGE DES TEMPÉRATURES. — Les mesures de la température t_e de la pièce était faite à l'aide de thermomètres d'étuve, permettant une lecture à $\pm 0^{\circ}1$ près. Des écrans protégeaient les tubulures extérieures et le thermomètre contre les courants de convection chauds provenant du thermostat. Des plaques de verre arrêtaient le souffle et le rayonnement de l'expérimentateur. Enfin les mesures étaient effectuées à des moments où la température variait lentement dans la pièce.

Le réglage et la mesure de la température t_i de l'ampoule contenant le métal alcalin ont été assurés comme suit :

a) Pour le rubidium et le césium (entre 15° et 80° C) :

réglage par thermostat à eau à $\pm 0^{\circ}1$ près,

mesure par thermomètre à mercure à $\pm 0^{\circ}1$ près ;

b) Pour le potassium et le sodium (entre 30° et 140° C) :

réglage par thermostat à huile (précision très variable suivant la viscosité de l'huile), puis par thermostat à air,

mesure par couple thermoélectrique et millivoltmètre à $\pm 0^{\circ}1$ près.

§ 5. Calcul d'erreur. — Deux remarques sur les causes d'erreur vont nous permettre de donner, en même temps que les résultats, la précision avec laquelle ils sont connus.

1° La première série de mesures donne le rapport des vitesses à diverses températures. Les erreurs commises dans la mesure des volumes v_i et v_e n'entrent pratiquement pas en ligne de compte. Seules interviennent les erreurs de mesure sur le temps τ , la pression p et les températures t_i et t_e .

Il n'y a pas d'erreur systématique.

2° La deuxième série de mesures donne la valeur absolue de la vitesse à une température connue. Les erreurs sur τ , p , t_i et t_e se compensent en partie puisqu'on effectue plusieurs mesures. Au contraire, les erreurs sur v_i , v_e et la surface S , c'est-à-dire les erreurs systématiques, deviennent prépondérantes.

§ 6. Résultats des mesures. — 1° POTASSIUM.

Première série de mesures.

Masse de métal distillé sur des copeaux d'aluminium : 6,5 g. Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau I. On y trouve, de gauche à droite :

- a) la température t_i en °C de l'ampoule contenant le potassium,
- b) la pression moyenne de l'hydrogène (en mm. Hg) prise égale à la demi-somme des pressions p' et p'' au début et à la fin de chaque mesure,
- c) la durée $\Delta\tau$ de la mesure, en heures,
- d) la quantité d'hydrogène Δx (en cm³) = $n' - n''$ qui s'est combiné durant la mesure,

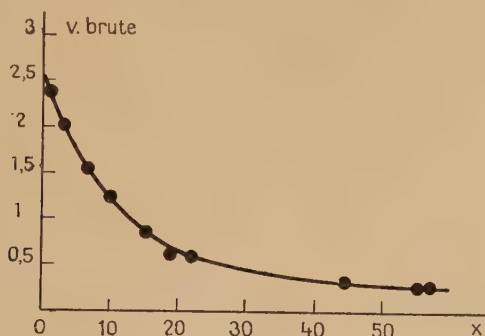


Fig. 4.

- e) la quantité x d'hydrogène (en cm³) combiné depuis le début des mesures, prise égale à $\frac{x' + x''}{2}$,

f) la vitesse brute, calculée suivant la formule $V = \frac{76}{p} \frac{\Delta x}{\Delta\tau}$. Les mesures de référence (effectuées à 80°) sont précédées d'un astérisque,

g) la vitesse de référence corrigée : pour des raisons techniques, certaines mesures de référence ont été faites à des températures s'écartant de 80° C. On a effectué une correction à l'aide d'une courbe approchée $\log V = f(t_i)$, construite sans tenir compte de ces écarts,

h) la surface $\frac{V_r}{U}$. U correspond à une vitesse de 1 cm³/heure à 80° C,

TABLEAU I

	t_i	p	$\Delta\tau$	Δx	x	V brute	V _r corr.	$\frac{V_r}{U}$	V corr.	log V
*	80,1	343	0,584	0,640	0,320	2,39	2,38			
*	80	344	0,65	0,712	0,996	2,42	2,42			
*	79,9	334	2,42	2,28	2,481	2,15	2,16			
	89,6	319	0,934	1,065	4,61	2,72		1,3	1,57	0,196
*	79,3	305	1,33	0,822	6,10	1,54	1,6			
	48,5	361	15,17	1,69	7,45	2,32		1,38	1,69	$\overline{1,228}$
*	79	367	3,5	1,96	8,77	1,16	1,23			
	98,9	364	1,08	1,22	11,5	2,35		1,06	2,22	0,346
	40	314	15	0,74	13,3	0,12		0,94	0,127	$\overline{1,104}$
*	79,4	332	2	0,757	14,9	0,86	0,89			
	69,6	319	4,03	0,975	15,9	0,58		0,82	0,705	$\overline{1,85}$
	59,6	304	14,9	1,47	17,3	0,246		0,76	0,324	$\overline{1,51}$
*	79,5	353	6,75	2,00	19,2	0,638	0,658			
	32,6	370	3,33	0,875	20,7	0,0537		0,63	0,85	$\overline{1,93}$
*	79,9	397	4	1,25	22,2	0,598	0,600			
	45,9	352	22,5	0,785	24,1	0,0753		0,57	0,132	$\overline{1,12}$
	55,9	342	15	0,880	26,6	0,13		0,53	0,246	$\overline{1,39}$
	127	336	5,33	8,78	33,7	3,71		0,46	8,07	0,908
*	79,2	365	20,5	3,69	44,5	0,375	0,392			
	111,3	353	3,5	2,34	48,9	1,44		0,34	4,22	0,626
	71	312	17	1,37	50,6	0,196		0,32	0,615	$\overline{1,79}$
	37,5	357	42,75	0,59	52,3	0,028		0,31	0,0905	$\overline{2,956}$
*	80	371	17,25	2,38	54,9	0,284	0,284			
*	80	353	24,25	2,90	56,7	0,257	0,257			

- i) la vitesse corrigée, c'est-à-dire ramenée à la surface unité U,
 j) le logarithme vulgaire de la vitesse.

La figure 4 représente la courbe de référence, $V_r = f(x)$, qui a permis de calculer les surfaces.

La figure 5 représente la variation de la vitesse avec la température. On a porté en abscisse la température, en ordonnée $\log V$, ce qui permet d'avoir des droites comme courbes représentatives

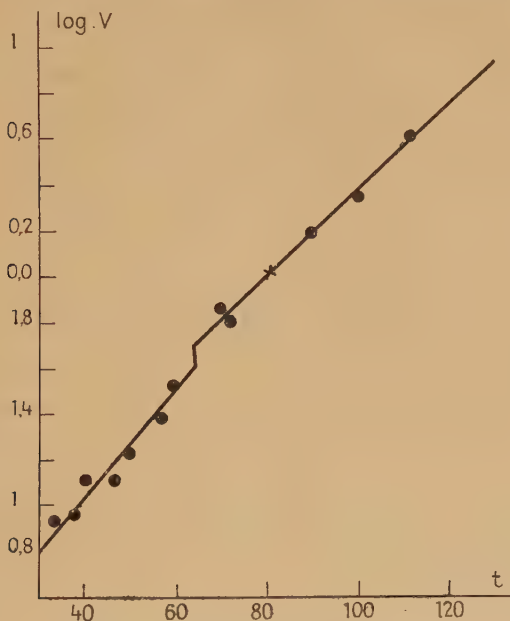


Fig. 5. — Variation avec la température de la vitesse V de réaction du potassium avec l'hydrogène.

Le graphique montre qu'il y a discontinuité au point de fusion du métal (63°5).

a) Pour le métal solide, la droite tracée donne : $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,0235 (t_2 - t_1)$.

Les points expérimentaux présentent, par rapport à cette droite moyenne, des écarts considérables. Les différences d'ordonnées atteignent 0,06, ce qui correspond à une erreur de 15 o/o sur V , nettement supérieure à celle donnée par le calcul. Il faut attribuer ces écarts au manque d'uniformité de la température du thermostat, due à la trop grande viscosité de l'huile.

Les pentes des droites passant par les points extrêmes diffèrent de 20 o/o. La pente de la droite moyenne tracée (soit 0,0235) est donc connue avec une erreur relative inférieure à ± 10 o/o.

b) La vitesse s'accroît brusquement au point de fusion. La variation de $\log V$ est 0,1, ce qui correspond à un rapport $\frac{V \text{ pour K liquide}}{V \text{ pour K solide}}$ égal à 1,25 environ. Ce chiffre n'est qu'un ordre de grandeur, vu l'incertitude qui pèse sur les mesures au-dessous du point de fusion.

c) Pour le métal liquide, la droite tracée donne : $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,019$ ($t_2 - t_1$).

Si l'on excepte les deux points situés vers 70°, les pentes des droites passant par les points extrêmes diffèrent de 10 o/o.

Le chiffre adopté de 0,019 est donc connu avec une erreur inférieure à ± 5 o/o.

Deuxième série de mesures.

Le métal alcalin d'abord dispersé sur les bords de l'ampoule a été réuni en une seule masse. La surface du métal en contact avec l'hydrogène est donc égale à la section du tube : elle est, en effet, à peu près plane.

Le tableau II donne les résultats des mesures.

TABLEAU II

t°	p	$\Delta\tau$	Δx	x	10 V brute
105,3	381	4	0,201	0,1	0,99
105	375	19	0,857	0,629	0,905
105	361	24	0,975	1,645	0,855
105	345	52,5	1,72	2,89	0,72
105	331	19,25	0,512	3,96	0,61
105	320	49,25	1,21	4,87	0,585

La figure 6 représente la courbe $V_{\text{brute}} = f(x)$.

La vitesse diminue au fur et à mesure que l'hydrure formé réduit la surface libre du métal sur lequel il flotte. Pour $x=0$, on a la vitesse relative à la section s du tube ($7,55 \text{ cm}^2$), soit $0,1 \text{ cm}^3/\text{heure}$ ($\pm 0,05$).

La vitesse relative à une surface de 1 cm^2 vaut donc :

$$\frac{0,1}{7,55} = 0,0132 \text{ cm}^3/\text{heure.}$$

L'erreur relative sur ce chiffre est la somme de plusieurs termes.

a) *Erreur sur les volumes :*

$$v_i = 30 \text{ cm}^3 \pm 0,5, \text{ donc } \frac{dv_i}{v_i} \propto 1,5 \text{ o/o} \quad v_e = 33 \text{ cm}^3 \pm 1, \text{ donc } \frac{dv_e}{v_e} \propto 3 \text{ o/o.}$$

On admettra une erreur relative sur l'ensemble égale à $2,5 \text{ o/o}$.

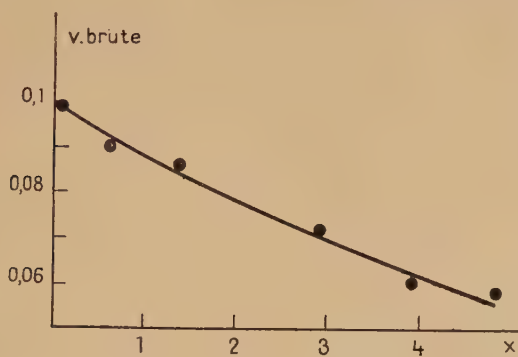


Fig. 6.

b) *Erreur sur la surface.* — L'erreur relative sur la section du tube est le double de celle commise sur la mesure du diamètre ($d = 3,1 \pm 0,02$).

Elle vaut donc $2 \cdot \frac{0,2}{3,1} = 1,33 \text{ o/o}$. Mais la surface du métal diffère de la section du tube d'une quantité difficile à estimer. Je l'ai prise égale à $\pm 5 \text{ o/o}$.

c) L'incertitude laissée par la courbe sur la vitesse pour $x = 0$ est de $\pm 5 \text{ o/o}$. Il en résulte que V n'est guère connu qu'avec une précision de $\pm 15 \text{ o/o}$.

Recherche d'une formule représentative. — Soit V_0 la vitesse de réaction relative à 1 cm^2 de potassium liquide au point de fusion ($63,5$). La vitesse relative au métal liquide est donnée à une température t , par la relation :

$$\log V_{\text{K liquide}} - \log V_0 = 0,019 (t - 63,5).$$

Comme pour $t = 105^\circ \text{C}$, $V = 0,0132$, on a la relation $\log 0,0132 - \log V_0 = 0,019 (105 - 63,5)$, qui donne $\log V_0 = \bar{3},33$.

La vitesse de réaction du potassium avec l'hydrogène exprimée en

centimètres cubes d'hydrogène combiné par heure et par centimètre carré de surface, est donnée par la relation :

$$\log V_{K \text{ liquide}} = \bar{3},33 + 0,019 (t - 63,5).$$

La vitesse relative au métal solide est alors :

$$\log V_{K \text{ solide}} = \bar{3},33 - 0,1 - 0,0235 (63,5 - t)$$

ou encore :

$$\log V_{K \text{ solide}} = \bar{3},23 + 0,0235 (t - 63,5).$$

Les mesures relatives au potassium ont été exposées en détail afin de donner une idée claire de la méthode employée. Pour les autres métaux, je me bornerai à donner les résultats essentiels.

2° RUBIDIUM. — Le tableau III donne les résultats de la première série de mesures. La température de référence est de 64°4.

TABLEAU III.

t_i	20,2	29,2	36,9	40	53,8	* 64,4	73,4
100 V	0,978	1,47	2,34	3,5	8,02	10	15,0

La figure 7 représente la variation de $\log V$ en fonction de t_i .

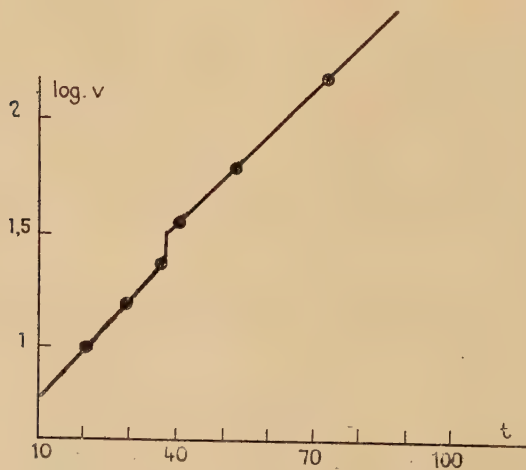


Fig. 7. — Variation avec la température de la vitesse V de réaction du rubidium avec l'hydrogène.

La courbe a la même allure que pour le potassium :

a) pour le métal solide, $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,022 (t_2 - t_1)$,

b) au point de fusion, $\log V$ s'accroît de 0,1, chiffre égal à celui relatif au potassium,

c) pour le métal liquide $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,019 (t_2 - t_1)$; la pente 0,019 est la même que pour le potassium, et connue de même à ± 5 o/o près.

Le tableau IV donne les résultats de la 2^e série de mesures, effectuée à 64°4 durant 15 jours.

TABLEAU IV

x cm ³	0,066	0,250	0,48	0,854	1,07	1,32	1,64	1,88
100 V brute	1,1	1,13	1,57	1,23	1,67	1,28	1,58	1,19

La figure 8 représente ces résultats.

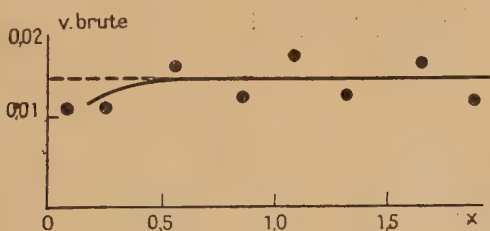


Fig. 8.

La vitesse semble croître d'abord avec x , puis rester constante; il se peut qu'il s'agisse d'une erreur de mesure, la vitesse étant très faible. Je me suis borné à extrapoler la partie rectiligne de la courbe pour $x = 0$.

On obtient ainsi à 64°4 une vitesse de 0,014 cm³/heure pour une surface de 5,72 cm², soit pour 1 cm², une vitesse de 0,00245/heure. L'erreur peut atteindre ± 20 o/o.

Représentation mathématique des résultats. — Avec les mêmes conventions que pour le potassium :

$$\log V_{\text{Rb liquide}} = \overline{4,92} + 0,019 (t - 39)$$

$$\log V_{\text{Rb solide}} = \overline{4,82} + 0,022 (t - 39).$$

3° SODIUM. — Les résultats de la première série de mesures sont donnés par le tableau V et représentés sur la figure 9. La température de référence est de 100° :

TABLEAU V

t_i	84,1	95	* 100	110,5	116,5	124	129
100 V	2,5	6,0	10	19	23,3	36,1	56,2

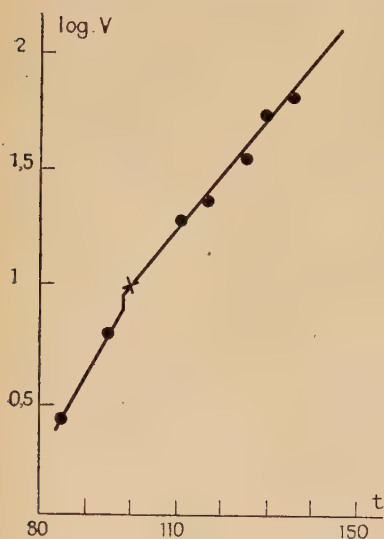


Fig. 9. — Variation avec la température de la vitesse V de réaction du sodium avec l'hydrogène

a) Pour le métal solide :

$$\log \frac{V_1}{V_2} = 0,035 (t_2 - t_1).$$

La pente est connue à ± 10 o/o près,

b) l'accroissement de $\log V$ au point de fusion vaut 0,06.

$$\frac{V_{\text{Na liquide}}}{V_{\text{Na solide}}} = 1,15 \text{ environ,}$$

c) pour le métal liquide, la droite tracée donne :

$$\log \frac{V_2}{V_1} = 0,024 (t_2 - t_1).$$

La précision est de l'ordre de ± 5 o/o.

Le tableau VI contient les résultats relatifs à la deuxième série de mesures, effectuée durant 8 jours à 140° C, et la figure 10 représente ces résultats.

TABLEAU VI

$x \text{ cm}^3$	0,126	0,85	1,60	1,89	2,17	2,48	2,8
100 V brute	9,95	3,7	3,16	3,28	2,93	2,92	2,9

La courbe possède une branche très raide due à de minces couches de sodium déposées sur les parois latérales. En extrapolant pour $x=0$ la partie rectiligne, on obtient la vitesse correspondant au

métal rassemblé dans le fond du tube : $0,036 \text{ cm}^3$ par heure. L'incertitude est de $\pm 10 \text{ o/o}$.

D'autre part, le problème est ici compliqué du fait que le sodium forme un ménisque de 4 mm. de hauteur environ. L'aire de ce ménisque (qui n'est presque pas aplati au sommet) est voisine de celle de la calotte sphérique qui lui est tangente au sommet et qui le coupe suivant le cercle de séparation métal-verre-hydrogène. L'aire de cette calotte est $\pi(r^2 + h^2)$, r étant le rayon du cylindre, h la hau-

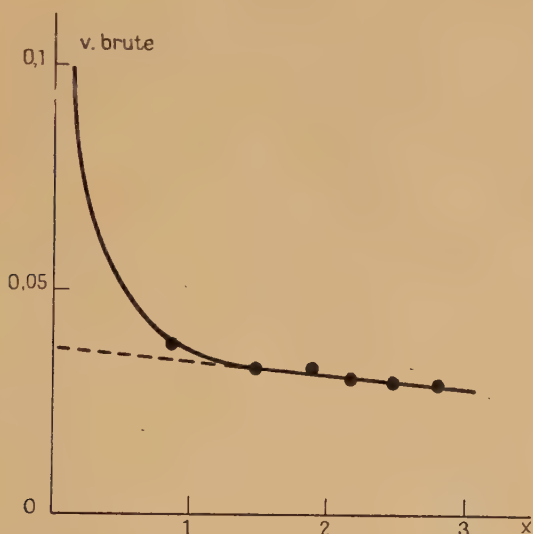


Fig. 10.

teur de la calotte. On obtient pour $r = 1,4 \text{ cm.}$ et $h = 0,4 \text{ cm.}$, $S = 6,67 \text{ cm}^2$.

La vitesse à 140°C pour 1 cm^2 de surface vaut alors $0,0054 \text{ cm}^3/\text{heure}$. L'erreur peut atteindre $\pm 25 \text{ o/o}$.

Représentation mathématique :

$$\log V_{\text{Na liquide}} = \bar{4},722 + 0,024 (t - 98,0)$$

$$\log V_{\text{Na solide}} = \bar{4},652 + 0,035 (t - 98).$$

4° CÆSIUM. — Les vitesses de réaction étant beaucoup plus grandes pour ce métal que pour les autres, j'ai pu mesurer la vitesse en une seule série de mesures ; le métal étant rassemblé au fond d'un tube cylindrique de section connue la courbe de référence me donne la valeur absolue de la vitesse.

Le tableau VII donne les résultats des mesures ; ceux-ci sont représentés sur les figures 11 et 12.

TABLEAU VII

	t_i en °C	$\Delta\tau$ heures	p en mm. Hg	Δx	x	10 V brute	$\frac{V_r}{U}$	10 V corr.	$\log V+1$
*	28,8	4	371	0,655	0,327	3,36			
*	28,8	4,17	365	0,542	0,926	2,7			
	27,7	14,5	356	0,975	1,82	1,44	0,21	6,86	0,837
	18,5	7	345	0,277	2,61	0,87	0,17	5,12	0,71
*	28,8	14,5	343	1,00	3,14	1,54			
	49,7	3,75	343	0,398	4,05	2,36	0,12	19,7	1,294
	73,6	2,08	345	0,384	4,73	4,07	0,10	40,7	1,61
*	28,8	14,25	322	0,505	5,28	0,64			

Les surfaces sont calculées en prenant pour surface unité celle correspondant à $V = 1 \text{ cm}^3/\text{heure}$.

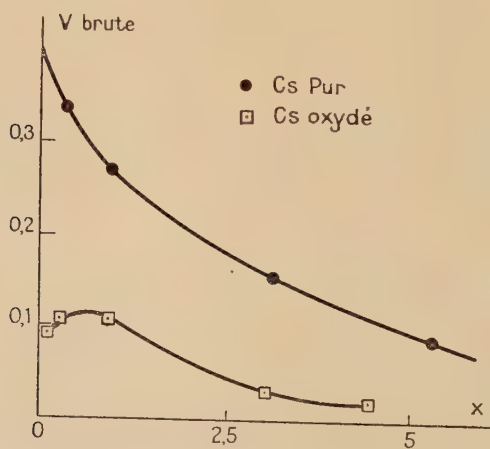


Fig. 11.

L'allure des courbes est la même que pour les autres métaux :

a) au-dessous du point de fusion, $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,0138 (t_2 - t_1)$,

b) $\log V$ s'accroît de 0,15 à la fusion ($28^{\circ}5$), $\frac{V_{\text{liquide}}}{V_{\text{solide}}} \sim 1,4$,

c) au-dessus du point de fusion, $\log \frac{V_2}{V_1} = 0,0138 (t_2 - t_1)$.

L'erreur sur la pente est de ± 5 o/o environ.

Valeur absolue de la vitesse. — Pour $x = 0$, la courbe de référence donne la vitesse relative à l'ensemble de la surface, soit $0,4 \text{ cm}^3/\text{heure}$ avec une incertitude de ± 5 o/o.

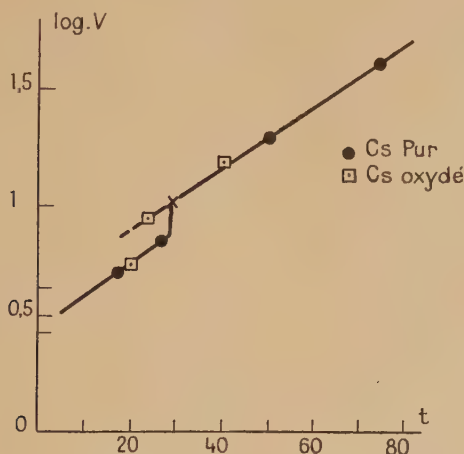


Fig. 12. — Variation avec la température de la vitesse V de réaction du césium avec l'hydrogène.

La section du tube étant de $7,1 \text{ cm}^2$, la vitesse à $28^{\circ}8$, pour 1 cm^2 de surface, est de $0,0565 \text{ cm}^3/\text{heure}$. La précision est du même ordre que pour K ou Rb, soit ± 15 o/o.

Représentation mathématique :

$$\log V_{\text{Cs liquide}} = 2,748 + 0,0138 (t - 28,5)$$

$$\log V_{\text{Cs solide}} = 2,598 + 0,0138 (t - 28,5)$$

§ 7. Remarques. — 1° ORDRE DE GRANDEUR DES VITESSES. — Les vitesses de réaction des quatre métaux avec l'hydrogène, calculées à l'aide des formules représentant les résultats des mesures, sont, à

100° C, en centimètres cubes d'hydrogène combiné par centimètre carré de surface et par heure :

0,00061 pour Na ; 0,0105 pour K ; 0,062 pour Rb ; 0,53 pour Cs. Ces chiffres, très différents les uns des autres, et dont les premiers sont extrêmement faibles, donnent une idée de la difficulté des mesures.

2° CLASSIFICATION DES MÉTAUX. — Si on range les métaux dans l'ordre croissant des pentes des droites $\log V = f(t_i)$, relatives aux métaux liquides on obtient l'ordre :

Cs (0,0138), Rb (0,019), K (0,019), Na (0,024)

qui est l'ordre inverse des masses atomiques.

Si on les range par ordre croissant de la variation de la vitesse à la fusion, on trouve l'ordre :

Na (0,06), K (0,1), Rb (0,1), Cs (0,15)

qui est celui des masses atomiques.

L'ensemble des mesures effectuées s'accorde donc avec l'ordre de la classification périodique, sous cette réserve que les chiffres relatifs au rubidium et au potassium sont trop voisins pour être distingués.

3° SOLUBILITÉ DES HYDRURES DANS LEURS MÉTAUX. — a) Moissan ⁽¹⁾ donne comme preuve de la solubilité des hydrures dans leurs métaux, le fait suivant : lorsqu'on traite par l'ammoniaque liquide du potassium ayant été chauffé dans l'hydrogène, ce métal se dissout et il reste des cristaux d'hydrure.

Cette expérience pouvait paraître convaincante à Moissan qui attribuait aux hydrures des densités inférieures à celles des métaux. Elle l'est moins pour nous, qui savons les hydrures plus denses que leurs métaux. Les cristaux obtenus par Moissan peuvent très bien s'être enfoncés dans le métal liquide.

La preuve de solubilité fournie par Mey ⁽²⁾ n'est pas meilleure. Il fait réagir, sous l'influence de la décharge électrique, du sodium et de l'hydrogène contenus dans un ballon de verre. Il décompose ensuite l'hydrure formé en chauffant le ballon, et constate que la pression de l'hydrogène ne reprend pas sa valeur initiale. La diminution de pression, sur laquelle aucun chiffre n'est donné, ne peut être mesurée qu'une fois le ballon refroidi. L'hydrogène manquant peut donc fort bien s'être recombinaé au métal au cours du refroidissement.

⁽¹⁾ MOISSAN, *C. R.*, 1902, 134, 71 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1902 [7], 27, 355.

⁽²⁾ MEY, *Ann. Physik*, 1903 [4], 11, 137.

Il n'existe donc aucune preuve solide de la solubilité des hydrures alcalins dans leurs métaux.

b) Au cours des mesures de vitesse de réaction, j'ai mis de l'hydrogène pur en présence de métaux alcalins purs. Les volumes d'hydrogène combiné au cours des mesures de la 2^e série sont :

3 cm³ pour les 5 g. de Na,
5 cm³ pour les 6 g. de K,
2 cm³ pour les 7 g. de Rb,
5 cm³ pour les 8 g. de Cs.

Or, les cristaux d'hydrure sont nettement visibles à la surface des métaux. Un chauffage jusqu'à 150° C, et une agitation énergique ne les font pas disparaître.

Par ailleurs, les points de fusion des métaux ne sont pas affectés par la présence d'hydrure à leur surface (la variation, s'il en est, est inférieure à 0°1).

Les solubilités des hydrures dans leurs métaux sont donc à peu près nulles, au moins jusqu'à 150° C.

4^o PHÉNOMÈNES DE SURFACE. — Comme l'ont montré Zintl et Harder ⁽¹⁾, Proskurnin et Kasarnowsky ⁽²⁾, les hydrures sont plus denses que leurs métaux. Ils flottent pourtant à la surface des derniers, qu'ils ne mouillent pas, cela même lorsqu'ils ont été chauffés sous vide de façon à éliminer l'hydrogène occlus qu'ils pouvaient retenir.

La formation d'une couche peu perméable d'hydrure diminue la surface libre des métaux et par suite la vitesse de réaction. C'est ce que montrent les courbes $V_{\text{brute}} = f(x)$ de la deuxième série de mesures. L'examen de ces courbes conduit à deux constatations concernant leurs pentes $\frac{1}{V} \frac{dV}{dx}$.

a) Les valeurs de ces pentes pour $x = 0$ varient avec les métaux. Le tableau VIII donne leur ordre de grandeur.

TABLEAU VIII

Métal	Rb	Na	K	Cs
$\frac{1}{V} \frac{dV}{dx}$	~ 0	— 0,1	— 0,12	— 0,3

(1) ZINTL et HARDER, *Z. Physik. Chem.*, 1931 [8], 14, 265.

(2) PROSKURNIN et KASARNOWSKY, *Z. Anorg. Chem.*, 1928, 170, 301,

La surface libre diminue plus vite dans le cas du cæsium que dans celui du rubidium. Ceci s'explique par les mouvements qui se produisent à la surface des métaux fondus et qui amènent, à mesure qu'ils se forment, les cristaux d'hydrure sur les bords du récipient. Là, les cristaux se glissent entre la paroi de verre et le métal, dont la surface se trouve ainsi dégagée. Ce phénomène de glissement, observable avec les quatre métaux alcalins, est maximum pour le rubidium et minimum pour le cæsium. Il est clair qu'il ne peut se produire avec les métaux solides ; les courbes $V_{\text{brute}} = f(x)$ relatives à l'état solide doivent donc être très différentes de celles relatives à l'état liquide ; elles restent à construire.

b) La pente de la courbe $V_{\text{brute}} = f(x)$ est sensiblement constante dans le cas du sodium ; elle diminue lentement avec x dans le cas du potassium, et rapidement dans celui du cæsium. L'aspect des couches d'hydrure explique ces différences. En effet, HNa, et à un moindre degré HK et HRb s'agglomèrent en flocons épais qui mettent longtemps à recouvrir toute la surface du métal, mais forment une couche imperméable à l'hydrogène. Au contraire, HCs recouvre rapidement la surface du métal d'une couche assez mince pour rester perméable. Dans le premier cas, la formation régulière d'une couche imperméable à la surface du métal entraîne une décroissance linéaire de la vitesse avec la masse d'hydrure formé. Dans le second cas, la diffusion de l'hydrogène à travers une couche qui s'épaissit peu à peu conduit à une relation plus compliquée entre V et x .

5° INFLUENCE D'ÉLÉMENTS ÉTRANGERS. — Grâce aux précautions prises, l'hydrogène et les métaux alcalins mis en présence ne contenaient que des traces infimes d'éléments étrangers. Mais, de diverses mesures effectuées après des rentrées d'air accidentelles, on peut dégager les conclusions suivantes :

a) L'oxydation des métaux a pour effet de diminuer la vitesse de réaction ; la diminution relative est moins importante lorsque le métal est déjà recouvert d'une couche d'hydrure que quand il n'a pas encore été en contact avec l'hydrogène.

b) Lorsque des impuretés, par exemple des oxydes, se trouvent en surface, les courbes $V_{\text{brute}} = f(x)$ peuvent présenter un maximum : il est vraisemblable que, dans leur mouvement vers les bords du récipient, les cristaux d'hydrure entraînent les impuretés, ce qui a pour effet de dégager la surface du métal, et par suite d'accroître la vitesse de réaction.

c) La présence d'oxygène en petites quantités ne semble pas altérer la forme des courbes $\log V = f(t_i)$ autrement que par l'abaissement du point de fusion du métal.

Ces conclusions sont illustrées par une mesure effectuée avec du cæsium oxydé (voir fig. 11 et 12).

Si les impuretés d'origine minérale semblent ralentir la formation des hydrures, il n'en est pas de même pour les impuretés organiques. Des recherches industrielles effectuées ces dernières années dans les pays anglo-saxons ont montré que divers composés organiques catalysent la formation des hydrures.

6° ACTION DE L'HYDROGÈNE ACTIF SUR LES MÉTAUX ALCALINS. — Des expériences effectuées par Mey⁽¹⁾, puis par trois auteurs anglais⁽²⁾, ont montré que la vitesse de réaction de l'hydrogène avec les métaux alcalins s'accroît fortement lorsque ce gaz est soumis à l'action de la décharge électrique. Toutefois, les travaux en question restent qualitatifs.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES HYDRURES EXEMPTS DE MÉTAL

Comme on l'a vu au chapitre premier, l'hydrure qui se forme par action directe de l'hydrogène sur un métal alcalin, reste à la surface de ce dernier. La surface libre du métal, et par suite la vitesse brute de la réaction, diminuent peu à peu. Lorsque la couche d'hydrure a atteint une certaine épaisseur, la vitesse devient sensiblement nulle : Il est pratiquement impossible au laboratoire de faire réagir la totalité du métal. On y arrive dans l'industrie, par l'emploi de pressions comprises entre 50 et 100 kg./cm², vers 300° C.

L'emploi des pressions élevées présente des dangers et des difficultés techniques. J'ai donc préféré, pour préparer les hydrures exempts de métal, employer une variante du dispositif utilisé par Moissan :

Le métal alcalin, contenu dans une nacelle en fer ou en nickel, placée à l'intérieur d'un tube de verre horizontal est soumis à une pression d'hydrogène. On chauffe la partie inférieure du tube à l'aide d'un four semi-cylindrique. Le métal se recouvre d'une couche C d'hydrure. En même temps de l'hydrure H se dépose sur la paroi supérieure S du tube, qui est relativement froide.

Si la température de cette dernière est trop basse, il s'y dépose, au lieu d'hydrure, du métal alcalin. L'hydrure H n'est donc pas dû à la sublimation de la couche C : il se forme par combinaison de l'hydrogène avec la vapeur de métal s'élevant de la nacelle.

Il est peu vraisemblable que la couche C, peu perméable à l'hydrogène, laisse passer une vapeur métallique. Il faut donc admettre qu'elle se dissocie par le haut, et que c'est la vapeur ainsi libérée qui

(1) MEY, *Ann. Physik*, 1903 [4], 11, 137.

(2) FERREL, PEARSON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, 7.

forme l'hydrure H. La couche C, se décomposant par le haut, a tendance à s'amincir. De ce fait, sa perméabilité à l'hydrogène augmente, et de nouvelles quantités du métal de la nacelle entrent en action. La couche progresse ainsi vers le bas, aux dépens du métal de la nacelle jusqu'à épuisement de celui-ci.

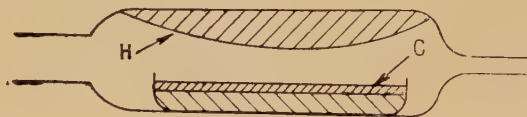


Fig. 13.

La quantité de vapeur libérée dans un temps donné est d'autant plus grande que la vitesse de décomposition de l'hydrure qui recouvre le métal et la tension de vapeur de ce dernier sont plus élevées : il y a donc intérêt à accroître la température. Mais si l'on chauffe trop haut vient un moment où la tension de dissociation de la couche C recouvrant le métal dépasse la pression p existant dans l'appareil ; la croûte d'hydrure se décompose alors violemment, souillant de métal l'hydrure H formé à la partie supérieure du tube. Ce dernier, d'ailleurs, affleure presque à la nacelle. Si on chauffe trop, il est partiellement décomposé et par suite contient du métal libre. Il faut donc, si on veut préparer l'hydrure pur à la partie supérieure du tube, maintenir



Fig. 14.

la couche à la surface du métal. On y arrive en accroissant la pression.

En opérant sous 3 atmosphères au lieu d'une, on peut accroître la température de la nacelle de 50° et multiplier de ce fait la vitesse par un facteur voisin de 10.

Après cet exposé de principe, voici des détails sur la préparation d'une ampoule d'hydrure pur. Je me suis beaucoup inspiré, pour cette technique, des travaux de Hackspill et Borocco sur les deutériures alcalins ⁽¹⁾. La figure 14 représente l'introduction du métal dans la nacelle.

(1) HACKSPILL et BOROCOCCO, *Bull. Soc. Chim. F.*, 1939 [5], 6, 91.

Le métal est introduit dans (I), que l'on scelle suivant le pointillé. On fait le vide dans l'ensemble par le robinet R, on chauffe (I), à l'aide d'un four à tube de laiton. Le métal se condense à la sortie du four, et coule dans la nacelle par le tube A. Ce dernier pénètre dans (II) par une soudure intérieure.

La distillation faite, on scelle l'ajutage A (après avoir fermé les robinets), on sépare la partie (I) de l'ensemble (II et III) et celui-ci de la pompe. Cet ensemble est alors soudé, par son robinet *r*, à l'appareil à hydrogène après que l'on a fait glisser de (II) en (III) la nacelle contenant l'alcalin.

La figure 15 représente l'ensemble de la préparation. Le tube (II, III) étant soudé, et R₂ fermé, on vide par l'ajutage R₃, à l'aide d'une pompe

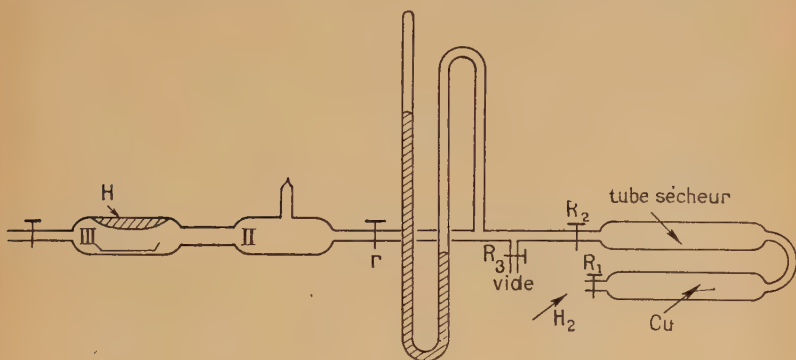


Fig. 15.

à palettes, le volume limité par *r*, R₂, R₃. On ferme alors R₃ et on ouvre doucement R₂, de façon à remplir d'hydrogène ce volume. On referme alors R₂, on pompe à nouveau par R₃, on répète 3 ou 4 fois l'opération. On purge ainsi complètement le volume de l'air qu'il pouvait contenir. L'hydrogène qui le remplit finalement est très pur. On accroit sa pression de façon progressive jusqu'à 2 ou 3 atmosphères après avoir ouvert *r* et on chauffe la nacelle à l'aide du four demi-cylindrique. Le métal se recouvre peu à peu d'une couche d'hydrure ; puis ce dernier se forme sur la partie supérieure du tube qui ne tarde pas à être opaque.

Lorsqu'on estime la préparation terminée, on laisse refroidir sous pression. On sépare l'ensemble (II et III) de l'appareil à hydrogène. On fait glisser la nacelle de (III) en (II). Puis on adapte à *r* un tube de caoutchouc long et fin. On ouvre ce robinet : l'excès d'hydrogène remplit le caoutchouc, empêchant l'air de rentrer. On scelle alors entre (II) et (III) et on obtient une ampoule d'hydrure pur sous hydrogène.

L'aspect des hydrures ainsi préparés varie suivant les conditions dans lesquelles ils sont obtenus.

Si la préparation est lente, on obtient un feutrage de fines aiguilles blanches atteignant plusieurs millimètres de longueur. Elles vont en grossissant du sodium au cæsium.

Si la préparation est rapide (pression et température élevées), l'hydrure se présente sous forme d'une masse blanche assez compacte.

Le plus long à préparer est l'hydrure de sodium, à cause de la faible tension de vapeur du métal. Donnons un ordre de grandeur pour le potassium, où la vitesse est moyenne : sous 2 à 3 atmosphères, avec une nacelle de 5 à 10 cm² de surface, dans un tube de verre de 3 cm. de diamètre, on prépare 1 g. d'hydrure par heure.

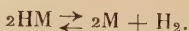
TROISIÈME PARTIE

DISSOCIATION DES HYDRURES

CHAPITRE PREMIER

CRITIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Chauffés dans le vide, les hydrures alcalins se décomposent suivant la réaction :



La réaction est réversible, comme l'ont montré dès le début Gay-Lussac et Thénard ⁽¹⁾. L'hydrure solide, le métal liquide et l'hydrogène gazeux forment un système à trois phases et à deux constituants indépendants, donc monovariant. La pression de l'hydrogène ou tension de dissociation de l'hydrure doit être fonction de la température seule. Or, les valeurs qu'en donnent les différents auteurs présentent entre elles des écarts très supérieurs aux erreurs de mesure.

Ephraïm et Michel ⁽²⁾ expliquent ces écarts de la manière suivante : les hydrures étant solubles dans leurs métaux, il n'y a pas de phase solide ; le système est bivariant et la pression d'hydrogène d'autant plus élevée que la phase liquide est plus riche en hydrure.

⁽¹⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Rech. Physico-Chim.*, 1811, 1, 176.

⁽²⁾ EPHRAÏM et MICHEL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 762.

Or nous avons vu que les hydrures sont peu solubles dans leurs métaux, au moins jusqu'à 150°C . Il se peut que leur solubilité soit plus grande vers 400°C ; elle n'est pas telle, cependant, que l'on ne puisse observer deux phases bien distinctes, l'une faite de métal liquide, l'autre d'hydrure cristallisé. Dans ces conditions, le métal est saturé d'hydrure et la pression de l'hydrogène bien définie : l'explication d'Ephraïm et Michel est inacceptable.

Les écarts doivent en réalité être attribués à la volatilité des métaux alcalins.

a) Si on mesure la pression d'hydrogène mis en contact avec un excès de métal alcalin, maintenu à température constante, on risque d'obtenir des chiffres trop faibles. En effet, le métal distille et se condense à la sortie de l'ampoule qui le contient, sur les parties plus froides de l'appareil, où il se combine à l'hydrogène. La pression lue sur le manomètre est donc trop faible, puisqu'elle correspond à une température plus basse que celle de l'ampoule.

b) Si, au lieu de contenir un excès de métal alcalin, l'ampoule contient de l'hydrure pur, on risque de mesurer des pressions trop fortes. Le dispositif représenté sur la figure 16 m'a permis de mettre ce fait nettement en évidence. L'hydrure de potassium, placé à quelques centimètres au-dessous d'un tube de verre refroidi par un courant d'eau, était soumis à une pression d'hydrogène de 200 à 300 mm. Hg, et maintenu à 300°C . Bien qu'à cette température sa tension de dissociation ne soit que de 10 mm. Hg environ, il y a eu dissociation de l'hydrure, la pression d'hydrogène croissant constamment, en même temps que le potassium se déposait sur le tube froid en petits cristaux cubiques.

Le phénomène s'explique aisément : le métal alcalin provenant de la rupture des cristaux d'hydrure sous l'influence de l'agitation thermique se condense sur le tube froid, au lieu de former la phase liquide qui serait nécessaire pour obtenir un équilibre. Le phéno-

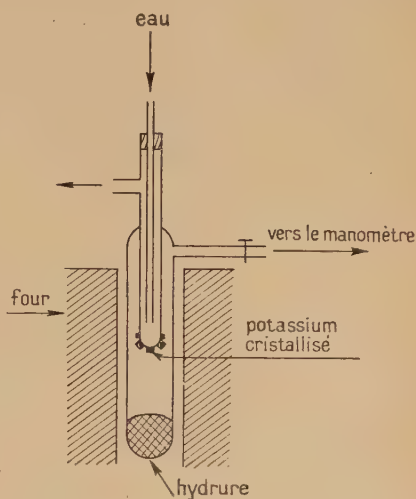


Fig. 16. — Décomposition d'un hydrure en présence d'une paroi froide.

mène se continue donc jusqu'à décomposition complète de l'hydrure, *quelle que soit la pression de l'hydrogène.*

Ce mécanisme joue un rôle important dans la préparation des hydrures (Voir deuxième partie ; chap. II). Il permet à l'hydrure qui recouvre le métal (couche C de la figure 13) de se dissocier sous des pressions supérieures à sa tension de dissociation.

En résumé. — Les difficultés rencontrées dans la mesure des tensions de dissociation des hydrures alcalins proviennent de la volatilité de leurs métaux. Ceux-ci distillent et se condensent sur les parties froides des appareils.

Lorsqu'on opère par arrivée d'hydrogène sur un excès de métal, on obtient pour la pression d'équilibre des chiffres trop faibles.

Lorsqu'on décompose de l'hydrure pur, on n'obtient pas d'équilibre stable : la pression monte sans arrêt et peut dépasser de beaucoup la tension de dissociation de l'hydrure.

Après divers essais malheureux, j'ai mis au point deux méthodes de mesures dont les résultats ne sont pas affectés par la volatilité des métaux.

CHAPITRE II

MÉTHODE PAR OBSERVATION DIRECTE OU MÉTHODE DYNAMIQUE

Cette méthode m'a été inspirée par le procédé de préparation des hydrures purs (première partie, chap. II).

La couche d'hydrure qui recouvre le métal contenu dans la nacelle ne peut se maintenir que si la pression d'hydrogène qui la surmonte est supérieure à la tension de dissociation de l'hydrure pour la température de la nacelle. De même, la surface libre du métal ne peut se maintenir en présence d'hydrogène que si la pression de ce gaz est inférieure à la tension de dissociation de l'hydrure à la température du métal. Le principe de la mesure des tensions de dissociation découle immédiatement de ces observations :

On chauffe un métal alcalin sous une pression d'hydrogène et on observe ce qui se passe à travers une lame de verre. Le métal commence par se recouvrir d'une couche d'hydrure. Puis, pour une certaine valeur t_1 de la température, et pour la pression p_1 , cette couche se décompose et libère la surface brillante du métal. On laisse alors refroidir ; à la température t_2 , sous la pression p_2 , des cristaux d'hydrure se forment à la surface du métal qui ne tarde pas à en être complètement recouvert.

Si l'on opère avec un appareil de volume assez grand et avec une faible surface de métal, p_1 et p_2 peuvent être confondues en une même valeur $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$. La température t à laquelle l'hydrure et le métal sont en équilibre sous la pression p est comprise entre t_1 et t_2 . On la prend égale à la moyenne de ces dernières. La pression p représente donc, aux erreurs de mesures près, la tension de dissociation de l'hydrure pour la température $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

Appareillage. — J'ai fait des mesures avec des dispositifs variés. Je me bornerai à la description du dernier de ceux-ci, qui est représenté sur la figure 17.

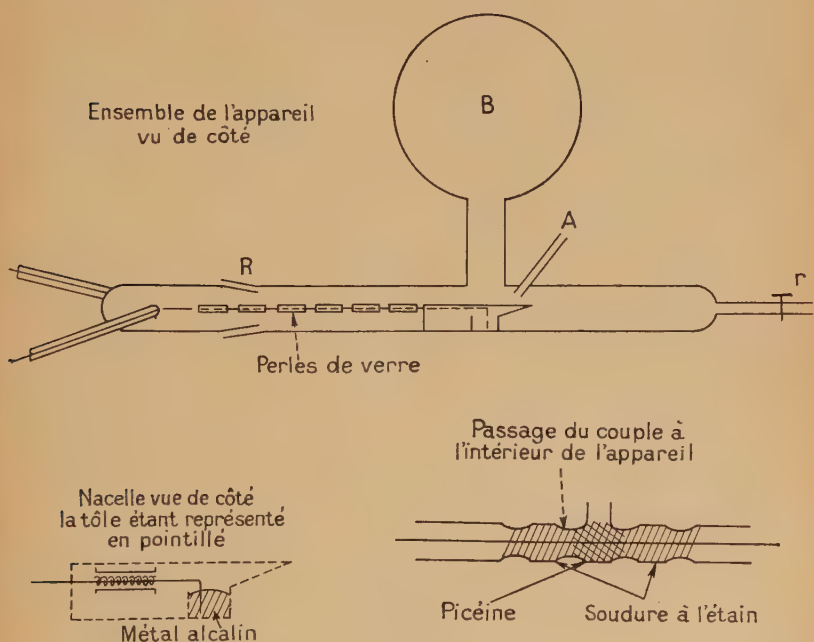


Fig. 17.

Le vide étant fait par le robinet r , on introduit le métal alcalin par l'ajutage A , qui pénètre dans le tube principal par une soudure interne. Le métal coule sur la partie inclinée de la nacelle en fer et se rassemble dans la cavité C qui a 1 cm. dans ses 3 dimensions. Une fois le métal distillé, on scelle l'ajutage A , et on soude r à l'ap-

pareil à hydrogène ; celui-ci comprend, comme on l'a vu, un manomètre bien étalonné.

Un couple thermo-électrique chromel-alumel pénètre dans l'appareil par des joints dont la soudure à l'étain, coulée dans deux étranglements, assure la résistance mécanique, et dont la picéine, coulée dans un troisième étranglement, assure l'étanchéité. Le couple est fixé à la nacelle par l'intermédiaire de deux tubes fins de pyrex, où il est serré à l'aide d'un fil de nickel entortillé autour de lui (voir fig. 17). Les tubes de verre sont eux aussi rattachés à la nacelle par des fils de nickel. Les deux fils du couple ne sont pas soudés : ils sont simplement recourbés et plongent dans le métal qui fait contact entre eux. Afin d'éviter les courts-circuits, l'un des fils est isolé à l'aide de perles de verre entre la nacelle et sa sortie du tube principal. Un rodage R permet de sortir l'ensemble du couple et de la nacelle. La mesure des températures est assurée par un millivoltmètre à index lumineux.

Comme l'appareil de la figure 17 doit supporter des pressions de quelques atmosphères, le robinet *r* est muni d'un dispositif à pression. Quant au rodage, il est simplement rendu étanche à la picéine. Celle-ci, pourvu qu'elle soit froide, résiste fort bien à la pression.

Le ballon B sert à l'observation des phénomènes. En effet, l'hydrure recouvre rapidement le tube horizontal d'une couche opaque ; il forme également, dans le col du ballon, un anneau qui gêne la vue, mais assez lentement pour que l'on puisse effectuer un certain nombre de mesures. On éclaire obliquement la nacelle à l'aide d'une lampe de microscope.

Quelques remarques s'imposent avant de donner les résultats des mesures.

1° J'ai plongé le couple thermo-électrique dans le métal alcalin pour éviter les erreurs systématiques commises sur la température avec d'autres dispositifs. Les couples ne subissent pas d'altération sensible, même après plusieurs heures de séjour dans les alcalins entre 300° et 500° C, et leur force électromotrice demeure la même.

La disposition adoptée permet de mettre en évidence, non seulement la fusion et la solidification des métaux alcalins, mais encore les phénomènes thermiques accompagnant les réactions chimiques. C'est ainsi qu'au chauffage, la dissociation de la couche d'hydrure (lorsqu'elle est assez épaisse), se traduit par un palier de température de quelques secondes, ou par un retour en arrière de l'index du millivoltmètre correspondant à plusieurs degrés. On observe aussi, au refroidissement, mais de façon moins nette, un palier correspondant à la formation de l'hydrure. Mais, dans tous les cas, l'observation directe des réactions chimiques est plus précise que celle des phénomènes thermiques qui les accompagnent.

2° Les résultats des mesures sont d'autant meilleurs que la température t_1 de dissociation de l'hydrure mesurée au chauffage se rapproche davantage de la température t_2 de formation de l'hydrure mesurée au refroidissement. Or, ces températures s'écartent d'autant moins que les réactions observées sont plus rapides. On a donc intérêt à opérer à des températures et sous des pressions aussi élevées que possible. Pratiquement, on n'obtient pas de résultats acceptables en de-sous de 200 mm. de mercure. Comme les tensions de dissociation croissent assez vite avec la température, et que mon appareillage ne me permettait pas de dépasser 5 atmosphères, mes mesures ne s'étendent que sur 50° environ pour chaque hydrure.

L'écart t_1-t_2 varie peu avec la vitesse de chauffe. Lorsque la température varie lentement (par exemple 1°/minute) on observe un état intermédiaire entre la couche d'hydrure recouvrant le métal, et la surface bien brillante de ce dernier. Cet état est caractérisé par une violente agitation de la surface du métal sur laquelle se font, tourbillonnent et se défont des couches très minces d'hydrure.

L'écart t_1-t_2 varie d'un métal à l'autre. Voici, pour les 4 métaux, l'écart maximum, l'écart minimum et l'écart le plus fréquemment observé.

TABLEAU IX

Métal	Ecart min.	Ecart habituel	Ecart max.
K	4°	6°	8°
Na	2	4	12
Cs	4	6	12
Rb	8	16	24

Le tableau X renferme les résultats des mesures. Les températures y sont exprimées en °C et les pressions en mm. Hg.

TABLEAU X

Sodium		Potassium		Rubidium		Cæsium	
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
414	545	424	680	346	468	377	565
415,5	662	428	83	353,5	758	386,5	680
424	838	438,5	867	357	551	390	849
428	950	444	1 277	357,5	505	398	1 055
4 9,5	1 220	444	1 025	365,5	690	401,5	970
450,5	1 460	452,5	1 480	369	1 310	409	1 285
453,5	1 815	455,5	1 863	369	855	411	1 480
459	1 804	470,5	2 810	386,5	1 530	416,5	1 755
461	2 175	478,5	3 310	394	2 045	423	2 010
463,5	2 485			399,5	1 640	428	2 360
468,5	2 937			401,5	2 415	438,5	2 910
				401,5	1 835	440,5	3 200
				402	2 190		
				402	2 580		

Les résultats seront critiqués en même temps que ceux fournis par la méthode du tube de nickel, dont l'étude forme le chapitre III.

CHAPITRE III

MÉTHODE DU TUBE DE NICKEL

Principe. — Le principe de la méthode, employée pour la première fois par Rémy-Genneté⁽¹⁾ dans son travail sur les hydrures alcalino-terreux, est le suivant :

L'hydruire est contenu dans une boîte métallique étanche, possédant une paroi mince. Lorsqu'on chauffe, celle-ci devient perméable

(1) RÉMY GENNETÉ, *C. R.*, 1929, 189, 579 et *Thèse Paris*, 1933.

à l'hydrogène, mais non aux vapeurs métalliques. L'équilibre peut donc s'établir sans être gêné par la condensation du métal sur les parties froides de l'appareil de mesure.

Rémy-Genneté, opérait vers 800°C , avec une membrane en fer de quelques centimètres carré. Les mesures sur les hydrures alcalins, moins stables que les alcalino-terreux, ont dû être effectuées entre 200° et 450°C . Dans ce domaine de températures, la diffusion de l'hydrogène à travers les métaux est très lente, ce qui m'a obligé à accroître fortement la surface perméable. J'ai remplacé le fer par le nickel, plus solide, et deux fois plus perméable que lui à 200°C (voir Lombard ⁽¹⁾).

Fermeture et remplissage du tube. — La boîte devant contenir l'hydrure est faite d'un tube de nickel étiré de 10 mm. de diamètre, de 15 à 20 cm. de longueur, et dont les parois sont épaisses de 0,15 mm.

Le nickel se soudant mal à lui-même, surtout sous de faibles épaisseurs, j'ai adopté, après divers tâtonnements, le dispositif de fermeture suivant (fig. 18) :

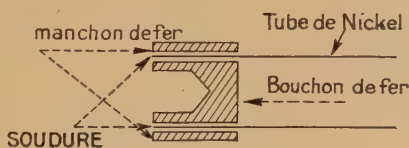


Fig. 18.

On enfonce dans le tube en nickel un bouchon de fer exactement adapté, long de 1 à 1,5 cm. et évidé sur une profondeur d'environ 0,5 cm. Puis, on ajuste sur l'extrémité portant le bouchon un manchon de fer aussi long que ce dernier, et épais de 2 mm. On fond ensemble, au chalumeau à acétylène, les extrémités des pièces de fer et celle du tube de nickel.

Il peut arriver, au cours de cette opération, que le tube de nickel, plus fusible que les pièces de fer, fonde en arrière de la soudure. Pour supprimer ce risque, il suffit de le plonger dans l'eau jusqu'à quelques centimètres du bouchon. La soudure se fait alors facilement. Elle est parfaitement étanche, et résiste aux variations de température les plus brutales.

Le tube ainsi fermé à une extrémité est chauffé au rouge dans l'hydrogène pour éliminer le plus possible d'impuretés (graisse et

(1) LOMBARD, *Thèse Paris*, 1928.

gaz occlus). Puis, on y introduit un hydrure. Ces composés étant très altérables à l'air, voici comment on opère :

Le tube, fermé à un bout, muni de son manchon à l'autre, est placé dans l'appareil en verre représenté sur la figure 19 (a).

On prépare l'hydrure comme il a été dit dans la première partie de ce travail (chap. II). Puis, on détache l'ensemble représenté par la figure, on le secoue de telle sorte que la nacelle arrache l'hydrure adhérent au tube de verre, et le fasse tomber dans le tube en nickel. On scelle ensuite le tube de verre qui contient ce dernier, et on le sépare du tube contenant la nacelle.

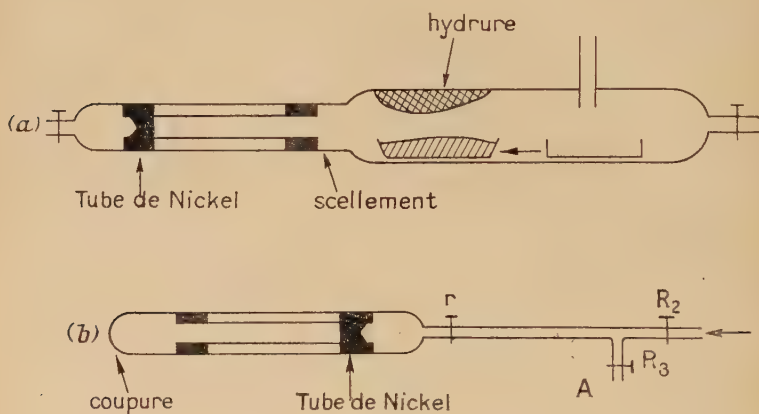


Fig. 19.

On le soude ensuite à l'appareil à hydrogène. On purge celui-ci par l'ajutage A. Puis, laissant échapper l'hydrogène par cet ajutage, on ouvre *r* et on coupe, comme l'indiquent les flèches de la figure 19 (b), l'extrémité du tube contenant le tube en nickel. L'hydrogène s'échappe alors par cette extrémité, empêchant l'air d'entrer. On enfonce le bouchon métallique dans le tube de nickel, on sort celui-ci, et effectue la soudure.

Les quantités d'hydrures introduites sont de 2 à 5 g., suivant les métaux. La proportion d'hydrure oxydé au cours de la soudure, seule opération où cette oxydation soit possible, ne dépasse pas 0,5 o/o.

Bien entendu la technique est la même pour les quatre métaux.

Appareillage. — Les tubes en nickel, une fois remplis et fermés, sont placés dans des tubes de verre de calibre un peu supérieur. Ceux-ci sont introduits dans les cavités cylindriques d'un four à bloc d'aluminium muni d'un régulateur de température.

Ce dernier instrument, fourni par la Pyrométrie Industrielle, est commandé par un couple thermo-électrique : il sert à la fois au réglage et à la lecture de la température du four. Afin d'accroître sa fidélité, je l'ai placé dans une cage de balance où la température était maintenue à 35° C à l'aide d'un chauffage électrique commandé par un thermomètre de contact.

Par ailleurs il a été tenu compte du fait que la température n'est pas absolument uniforme dans le bloc d'aluminium. On peut estimer que la température du tube de nickel était réglée et mesurée à $\pm 1^\circ$ près.

Les mesures de la tension de dissociation ont été faites à l'aide d'un appareil double, dont la figure 20 donne le schéma.

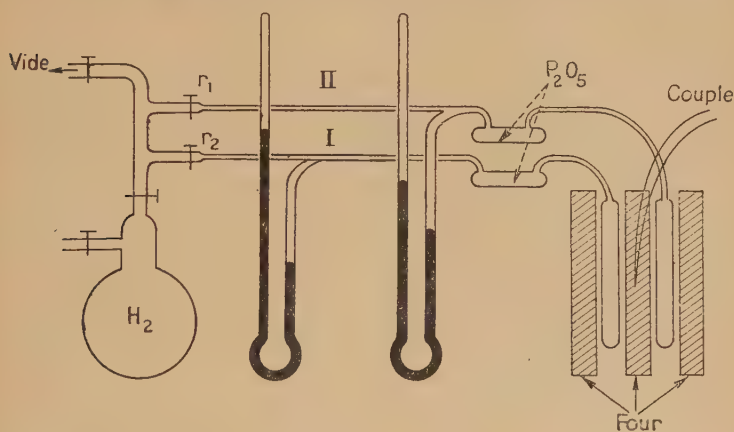


Fig. 20.

Il est construit en tubes minces (2 mm. de diamètre intérieur), de façon à avoir un volume aussi réduit que possible; le temps d'établissement de l'équilibre est, en effet, proportionnel au volume de l'appareil.

Seuls les manomètres ont un diamètre de 1 cm. environ.

Perméabilité du nickel. — Malgré la surface considérable de la paroi de nickel (50 cm² environ) et sa faible épaisseur (0,15 mm.), l'hydrogène diffuse lentement à travers elle. Heureusement, les volumes d'hydrogène qui ont à la traverser sont d'autant plus faibles que la température est plus basse.

Après un séjour prolongé dans l'hydrogène, les tubes ont des perméabilités sensiblement égales. Mais j'ai observé sur l'un d'eux un phénomène curieux, qu'il m'a été impossible de reproduire par la suite : le tube était perméable jusque vers 390° C; au-dessus, la per-

méabilité diminuait de plus en plus avec la température. A 500° C la diffusion de l'hydrogène à travers le nickel n'était plus décelable, bien que la pression à l'intérieur du tube fut voisine de 5 kg./cm².

Le phénomène était réversible, le tube redevenant perméable aux températures inférieures à 390° C. Un chauffage prolongé dans l'hydrogène a fait disparaître ces curieuses propriétés.

Afin de me faire une idée précise de la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers la paroi de nickel, j'ai construit le dispositif représenté sur la figure 21.

Le tube de nickel, vide, est placé dans le four à bloc d'aluminium. Le tube de verre (1) est soudé au volume (I) de la figure 20, le tube (2) au volume (II). Les volumes (I) et (II), comprenant chacun un baromètre, sont ainsi séparés par la paroi de nickel.

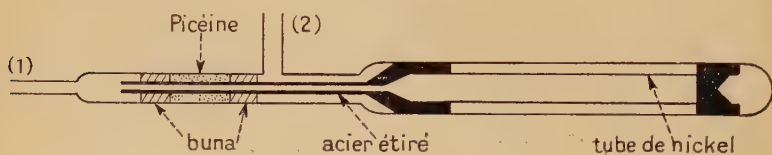


Fig. 21.

On fait le vide dans les deux volumes, on introduit de l'hydrogène dans l'un d'entre eux. Les pressions p_1 et p_2 , lues sur les baromètres, tendent à s'égaliser. Voici les résultats de deux expériences :

Expérience I. — Température de la paroi de nickel : 400° C environ :

Pressions initiales	$p_1 = 500$ mm.	$p_2 = 0$ mm.
Pressions après 24 heures.	$p_1 = 237$ mm.	$p_2 = 235$ mm.

La différence $p_1 - p_2$ est de 1 o/o environ de p_1 après 24 heures. Elle se maintient indéfiniment à cette valeur, l'hydrogène contenant un peu d'azote qui ne traverse pas le nickel.

Expérience II. — Température de la paroi de nickel : 250° C environ :

Pressions initiales	$p_2 = 130$ mm.	$p_1 = 0$ mm.
» après 24 heures.	$p_2 = 78$ mm.	$p_1 = 52$ mm.
» après 48 heures.	$p_2 = 68$ mm.	$p_1 = 58$ mm.
» après 96 heures.	$p_2 = 63$ mm.	$p_1 = 63$ mm.

Dans cette deuxième expérience, l'équilibre s'établit plus lentement. Mais il est complètement atteint, l'hydrogène employé ayant été filtré à travers le nickel au cours de l'expérience précédente.

On peut conclure de ces expériences que l'équilibre est pratiquement atteint en moins de 4 jours.

Oxydation du tube. — Les deux fermetures en fer s'oxydent au cours de la soudure. En présence d'hydrogène, il y a réduction lente de l'oxyde formé, suivant la réaction $H_2 + FeO \rightleftharpoons Fe + H_2O$.

A une température donnée, la pression de vapeur d'eau est proportionnelle à celle de l'hydrogène; $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ est supérieur à 0,1 dans l'intervalle de température des mesures; on commet donc une erreur assez importante en confondant la pression lue sur le manomètre, égale à $p_{H_2} + p_{H_2O}$ avec la tension de dissociation p_{H_2} .

Pour supprimer cet équilibre parasite, il suffit de souder à l'appareil en verre une ampoule de P_2O_5 , qui fixe la vapeur d'eau. Il faut prendre garde de ne commencer les mesures qu'après la réduction complète de l'oxyde: il se produit en effet de faux équilibres, l'oxyde de fer fixant l'hydrogène au fur et à mesure qu'il traverse la paroi de nickel.

Réversibilité des équilibres. — 1° Si on maintient à température constante un tube de nickel après avoir fait le vide dans l'appareil, la pression croît, puis se fixe à une valeur qu'elle garde indéfiniment.

2° Si on ajoute de l'hydrogène, la pression revient à sa valeur initiale et s'y maintient. Les petites variations observées de part et d'autre de la pression d'équilibre sont toujours comprises dans les limites imposées par la précision du réglage de la température.

Il y a réversibilité complète des équilibres.

Variance du système. — Les pressions d'équilibre obtenues sont indépendantes des quantités d'hydrogène cédées ou absorbées par les tubes, et des traitements thermiques qu'ils ont pu subir. Cette affirmation demande à être précisée.

a) Soit un tube que l'on vient de préparer: le nickel a absorbé de l'hydrogène au cours de la préparation de l'hydrure; le tube contient de l'hydrogène sous 760 mm; enfin il n'y a pas de métal libre. Chauffé sous vide, un tel tube fournit de l'hydrogène sans qu'il y ait décomposition de l'hydrure. Si l'on veut obtenir une première mesure qui ne soit pas trop forte, il faut opérer à une température où la tension de dissociation soit grande, de façon que l'hydrure se décompose quelque peu. Moyennant cette précaution, on obtient avec un tube neuf des valeurs identiques à celles mesurées par la suite, après décomposition d'une forte proportion de l'hydrure.

Ceci a été vérifié d'abord sur le tube n° 1 contenant HK (pression initiale trop forte de 3 o/o par rapport aux mesures suivantes), puis sur les tubes contenant HNa et HRb, pour lesquels aucun excès de pression n'a été observé à la première mesure.

b) Au cours de l'arrachage de l'hydrure par la nacelle lors du remplissage du tube, il arrive que de petits morceaux de verre provenant

de l'ajutage servant à introduire le métal alcalin dans la nacelle se mêlent à l'hydrure. Lorsqu'on chauffe ce verre en présence d'hydrure, il fixe du métal alcalin, libérant ainsi de l'hydrogène. On mesure alors des pressions trop fortes. Ce phénomène a été observé avec le tube n° 2 contenant HK (pression initiale trop forte de 9 o/o), et pour le tube contenant HCs (pression initiale trop forte de 14 o/o).

L'action des alcalins sur le verre est superficielle, la masse de verre est faible par rapport à celle de l'hydrure. Aussi, dès que le tube contient du métal libre, on obtient des valeurs de la pression parfaitement reproductibles.

EN RÉSUMÉ : la réaction de formation et de décomposition des hydrures $2HM \rightleftharpoons H_2 + 2M$ donne bien lieu à un équilibre monovariant, comme le faisait prévoir la règle des phases.

Résultats des mesures.

Les mesures sont peu nombreuses ; chaque équilibre a, en effet, été obtenu dans les deux sens, ce qui exige au moins 4 jours. L'appareil étant double, j'ai mesuré ensemble les tensions de dissociation de deux hydrures, à savoir d'une part HK et HNa et d'autre part HCs et HRb. Le tableau XI donne les résultats des mesures. Les températures t y sont exprimées en °C et les pressions p en mm. Hg.

TABLEAU XI

Sodium		Potassium		Rubidium		Cæsium	
t	p	t	p	t	p	t	p
287,5	6,2	288,0	4,9	224	2,55	223,5	0,85
305	13,2	305,5	10,9	246	7,1	245,5	2,55
330	36	330,5	29,6	266,5	18,2	266	6,85
346	68	346,5	56	289	49,6	288,5	19,7
381	233,5	381,5	193	308,5	109	308	44
414	620	414,5	528	350	476	349,5	209
						377,5	520

Les figures 22, 23, 24 et 25 représentent ceux-ci dans le diagramme $\frac{1}{T}$, $\log p$.

CHAPITRE IV

CRITIQUE DES MÉTHODES DE MESURE ET DES RÉSULTATS

Les graphiques montrent que :

1° Comme il fallait s'y attendre, les chiffres de tensions de dissociation fournis par les travaux antérieurs sont trop faibles. Les différences

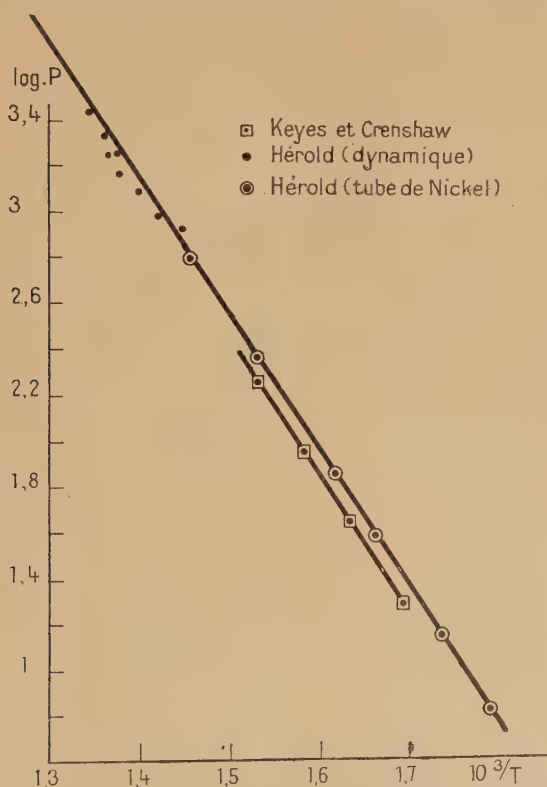


Fig. 22. — Tension de dissociation de l'hydrure de sodium.

sont très importantes pour les hydrures de cæsium et de rubidium, dont les métaux sont très volatils.

2° Il y a accord, aux erreurs d'expériences près, entre les résultats

de la méthode du tube de nickel et ceux donnés par la méthode dynamique.

a) La méthode du tube de nickel est la plus précise des deux ; elle a, en outre, l'avantage de permettre des mesures dans un intervalle de température plus étendu.

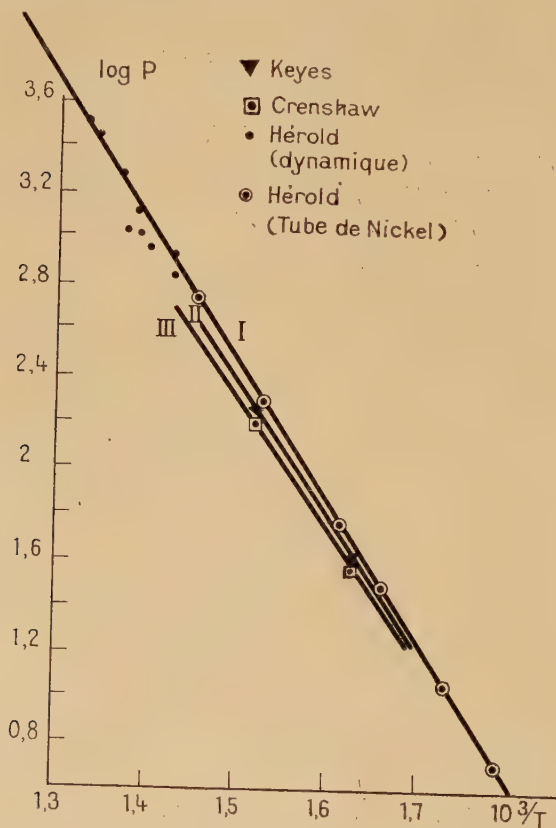


Fig. 23. — Tension de dissociation de l'hydruure de potassium.

b) La méthode dynamique, moins précise que l'autre, n'en donne pas moins, surtout en ce qui concerne HCs et HRb, des résultats bien plus exacts que ceux connus jusqu'alors. Mais surtout son accord avec la méthode de la paroi semi-perméable nous confirme que les chiffres donnés par cette dernière correspondent bien aux équilibres entre l'hydrogène, un alcalin liquide et un hydruure cristallisé. Ceci n'était

pas évident *a priori*, certains auteurs ⁽¹⁾ ayant signalé des hydrures de formule HM_2 .

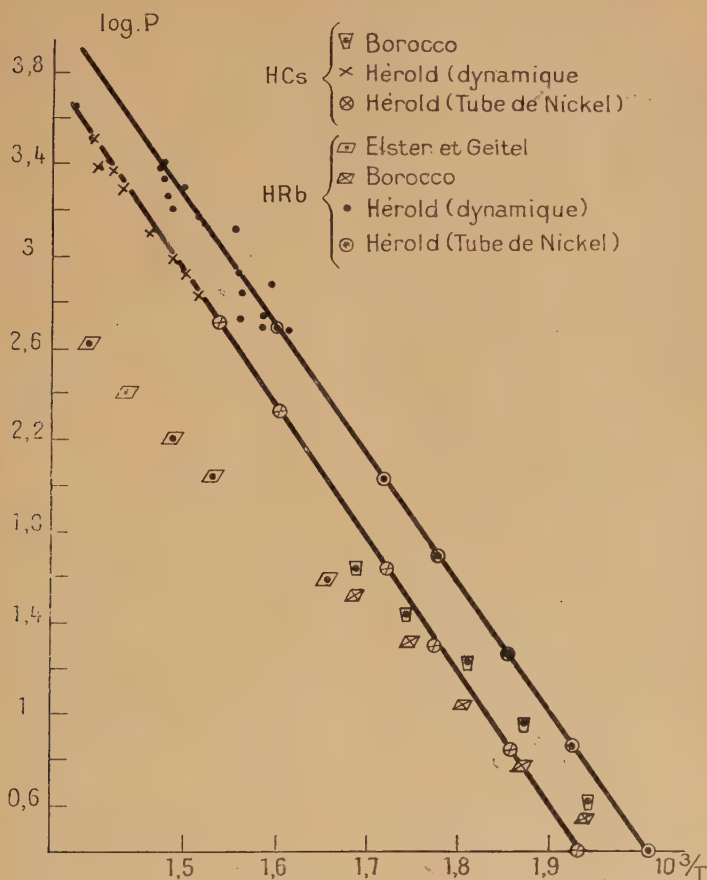


Fig. 24. — Tension de dissociation des hydrures de rubidium et de césium.

Représentation mathématique des résultats. — Avec les coordonnées utilisées, les points représentatifs des résultats expérimentaux se placent sur des lignes qui peuvent être assimilées à des droites avec

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. Chim. Phys.*, 1874 [5], 2, 274.

une erreur inférieure aux erreurs de mesure. Les équations de ces dernières, déterminées graphiquement, sont :

$$\text{pour HK : } \log p = -\frac{6\,175}{T} + 11,69$$

$$\text{HNa : } \log p = -\frac{6\,100}{T} + 11,66$$

$$\text{HCs : } \log p = -\frac{5\,900}{T} + 11,79$$

$$\text{HRb : } \log p = -\frac{5\,680}{T} + 11,80$$

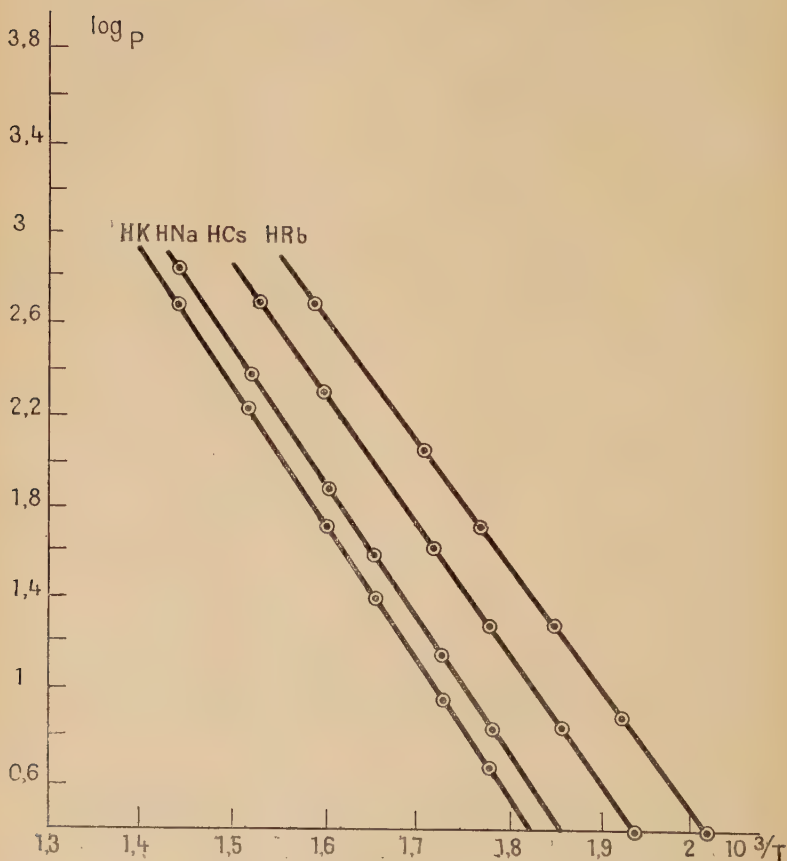


Fig. 25. — Tension des dissociation des hydrures alcalins.

Les tensions de dissociation des hydrures atteignent respectivement 760 mm. Hg à 427°, 420°, 389° et 364° C.

Précision des mesures. — Les erreurs faites sur la lecture de la pression et de la température, celles provenant de brusques variations de la température ambiante se compensent sur plusieurs mesures.

Par contre on commet sur la valeur de la température une erreur systématique qui peut atteindre $\pm 1^\circ$.

Dans ces conditions, l'erreur relative sur la tension de dissociation p atteint 5 o/o à 250° et 3 o/o à 380° dans le cas moyen de l'hydruure de cæsium. Elle est un peu plus faible pour HK et HNa et un peu plus forte pour HRb.

Par ailleurs, les pentes des droites représentant les résultats dans le diagramme $\frac{1}{T}$, $\log p$ sont connues à ± 2 o/o près.

Chaleurs de réaction. — La chaleur Q_p dégagée dans la réaction $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{M}_{\text{liq}} \rightarrow \text{HM}$ s'effectuant à *pression constante*, à la température absolue T , est liée à la tension de dissociation de l'hydruure par la relation de Vant' Hoff : $dLp = \frac{Q_p}{RT^2} \cdot dT$ ou, en remplaçant les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires, $d \log p = \frac{1}{L_{10}} \cdot \frac{Q_p}{RT^2} dT$.

On peut l'écrire $d \log p = -\frac{1}{L_{10}} \cdot \frac{Q_p}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$.

Mise sous cette forme, la relation de Vant' Hoff montre que les pentes des courbes représentant les résultats expérimentaux dans le diagramme $\frac{1}{T}$, $\log p$, sont en chaque point proportionnelles à Q_p .

On a vu que dans le cas des hydruures, les courbes expérimentales sont assimilables à des droites : Q_p est donc constant dans l'intervalle des mesures et se déduit directement des pentes de ces droites.

Le calcul donne pour les quatre hydruures les chiffres suivants, en petites calories :

Hydruures	HK	HNa	HCS	HRb
Q_p	14 110	13 940	13 480	12 980

Ces chiffres sont connus avec une précision égale à celle des pentes des droites, soit ± 2 o/o.

Ils sont plus sûrs que ceux fournis par les méthodes calorimétriques utilisées par de Forcrand ⁽¹⁾ et par Hagen et Sieverts ⁽²⁾ qui trouvent respectivement 16 600 et 12 810 calories pour HNa. Ces chiffres sont

⁽¹⁾ DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.*, 1911 [8], 24. 271.

⁽²⁾ HAGEN et SIEVERTS, *Z. anorg. Chem.*, 1930, 185, 239 et 254.

relatifs à la formation des hydrures à partir des métaux solides. Si on ajoute à 12 810 cal. la chaleur de fusion d'un atome de Na, soit 620 cal. environ ; on obtient la valeur 13 430 cal. qui diffère de la mienne de 3 o/o seulement.

Faute de connaître les chaleurs spécifiques des hydrures, on ne peut calculer les variations de Q_p avec la température.

Remarques. — 1° Si on classe les métaux alcalins par tensions de dissociation croissantes de leurs hydrures, on obtient l'ordre K — Na — Cs — Rb, qui présente une double inversion par rapport à celui des poids atomiques.

Cette inversion se retrouve lorsqu'on classe les alcalins par chaleurs de formation croissante de leurs hydrures ; on a : Rb — Cs — Na — K.

2° Les droites donnant les tensions de dissociation en fonction de la température dans le diagramme $\frac{1}{T}$, $\log p$, ont pour ordonnée à l'origine : 11,69 (pour KH), 11,66 (pour HNa), 11,79 (HCs), 11,80 (HRb).

Ces valeurs présentent entre elles des écarts inférieurs aux erreurs de mesure.

Par conséquent, lorsque $\frac{1}{T}$ tend vers zéro, donc T vers l'infini, les tensions de dissociation des hydrures tendent vers une limite commune, voisine de $1,3 \cdot 10^{11}$ mm. Hg ou $2 \cdot 10^5$ tonnes/cm².

Une telle extrapolation est naturellement fort hasardeuse. Peut-être l'astronomie physique nous donnera-t-elle un jour des indications sur l'existence des hydrures aux températures élevées. En tout cas, il n'est pas déraisonnable d'admettre que les propriétés des métaux alcalins, déjà voisines à la température ordinaire, tendent à se confondre aux températures élevées.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Mon travail peut se résumer comme suit :

1° Mesures donnant, en fonction de la température, les vitesses de réaction de l'hydrogène avec les quatre métaux alcalins Na, K, Rb et Cs, au voisinage de leurs points de fusion.

Les courbes représentant les résultats obtenus, entièrement nouveaux, ont la même allure pour les quatre métaux, et conduisent à les ranger dans l'ordre de leurs masses atomiques.

2° Observations permettant de conclure que les hydrures alcalins ne sont pas solubles dans leurs métaux, au moins en dessous de 150° C.

3° Perfectionnement de la préparation des hydrures par l'emploi d'hydrogène pur sous plusieurs atmosphères.

4° Etude de la dissociation des hydrures en présence d'une paroi froide; son rôle dans leur préparation à l'état pur.

5° Mesure des tensions de dissociation des hydrures alcalins par deux méthodes différentes dans leur principe, et dont les résultats concordent.

Les tensions de dissociation des quatre hydrures, que l'on n'avait pas réussi jusqu'alors à mesurer correctement, sont du même ordre de grandeur. Elles semblent tendre vers une limite commune lorsque la température tend vers l'infini.

6° Calcul des chaleurs de formation des hydrures à partir de leurs tensions de dissociation.

Les chaleurs de formation des hydrures, qui varient peu avec la température, sont voisines les unes des autres, mais elles rangent les métaux alcalins dans l'ordre K, Na, Cs, Rb, qui n'est pas celui des masses atomiques.

En conclusion, ce travail confirme que les quatre éléments Na, K, Rb, Cs forment une famille très homogène. Mais il montre aussi que, d'un métal à un autre, les propriétés ne varient pas toujours comme le voudrait la classification périodique.

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION DE LIQUIDES ORGANIQUES PURS

Par E. R. NICOLINI

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de mesurer des tensions de vapeur saturante et des densités de vapeur saturante. Ces deux caractéristiques nous ont permis de calculer les chaleurs latentes de vaporisation au moyen de la formule de Clapeyron.

Si les données bibliographiques sur les tensions de vapeur sont nombreuses bien que souvent divergentes, les données relatives aux densités de vapeur saturante sont rares. Il en est de même des chaleurs latentes de vaporisation dont on ne trouve, bien souvent, que la valeur se rapportant à la température d'ébullition normale. Or, pour certains buts pratiques et, en particulier, au point de vue du fonctionnement des moteurs, ce sont les chaleurs latentes se rapportant aux températures voisines de la température ordinaire qui sont les plus intéressantes. Même pour des composés organiques relativement simples, l'écart entre les résultats obtenus par différents auteurs est considérable. C'est ainsi que pour l'alcool éthylique à 0° C Swenson indique 239 cal./g. et Young 221 cal./g. Pour le benzène à la température d'ébullition Young donne 95,45 cal./g., Schiff 93,45 cal./g. (*Recueil de constantes physiques*, Gauthier-Villars. *Tables annuelles de constantes et données numériques*, Herman. Landolt Börnstein Tabellen).

Pourtant, ces constantes physiques présentent un grand intérêt pratique. Nous signalerons, ici, deux problèmes dont l'étude nécessite la connaissance des tensions de vapeur. C'est la prévention des incendies et explosions dus aux vapeurs combustibles et le phénomène de *vapor-lock*. Le premier problème suppose la détermination

préalable des limites d'inflammabilité. Plus la tension de vapeur d'un hydrocarbure est forte et plus l'on risque d'avoir au-dessus de cet hydrocarbure un mélange gazeux, dont la composition se situe à l'intérieur du domaine d'inflammabilité. Ainsi les tensions de vapeur du pentane, de l'hexane, de l'octane à 20° sont respectivement 42, 12 et 1 cm. de mercure. Or, les limites inférieures d'inflammabilité de ces corps correspondent à des pressions voisines de 1,2 ; 0,84 ; 0,76 cm. de Hg. Pour ces trois hydrocarbures, dès la température ordinaire, le mélange gazeux est susceptible de brûler. Pour le nonane, le décane et les hydrocarbures supérieurs à une température voisine de 20°, les risques d'incendie sont écartés, leurs tensions de vapeur étant trop faibles. On peut remarquer que pour les réservoirs d'avions en temps de guerre, il serait intéressant d'avoir des hydrocarbures à tension de vaporisation élevée, de façon que le mélange gazeux du réservoir ait une composition supérieure à la limite supérieure d'inflammabilité ; dans ce cas, les effets d'une balle explosive pénétrant le réservoir seraient annihilés.

Le phénomène de *vapor-lock* est lié aussi aux tensions de vapeur. Ce phénomène se produit lorsque l'essence qui arrive au carburateur contient une trop forte proportion de gaz et de vapeur. Les cylindres sont alors alimentés par une émulsion trop pauvre en gouttelettes et le moteur fonctionne mal. Les causes de ce phénomène sont multiples, mais il peut être provoqué par un commencement d'ébullition du liquide combustible, soit par augmentation de température, soit par diminution de pression. La pression atmosphérique diminuant avec l'altitude, lorsqu'un avion s'élève, l'essence peut entrer en ébullition.

Il est intéressant aussi de connaître les chaleurs latentes de vaporisation et les densités de vapeur. Si la chaleur latente de vaporisation est grande, la température du mélange pompé devient plus basse, sa densité augmente, et on a un meilleur remplissage des cylindres du moteur. Pour les réacteurs, le problème est autre, on a avantage à avoir des hydrocarbures à chaleurs latentes relativement peu élevées. En effet, le mélange combustible est envoyé dans des gaz chauds et les gouttelettes sont vaporisées par la chaleur fournie par les gaz et par la chaleur rayonnée par les parois. Si les gouttelettes liquides mettent trop de temps à se vaporiser, il peut y avoir craquage et dépôt de carbone.

La détermination expérimentale de ces données thermodynamiques est longue et délicate. Nous avons trouvé dans la bibliographie de nombreuses lois empiriques permettant d'atteindre ces valeurs, nous les avons appliquées et comparé les résultats qu'elles donnaient aux résultats que nous avons obtenus expérimentalement.

CHAPITRE PREMIER

TENSIONS DE VAPEUR

On peut ranger les méthodes utilisées pour l'étude des tensions de vapeur en deux groupes : méthode dynamique et méthode statique.

La méthode dynamique consiste à prendre la température d'ébullition du liquide, la pression dans l'appareil ébullioscopique étant maintenue constante. Cette méthode a l'avantage d'être simple, mais elle est peu précise, les erreurs provenant surtout de la surchauffe du liquide en ébullition et de la chaleur rayonnée par le système de chauffe sur le réservoir du thermomètre. De plus, elle demande une quantité importante de liquide.

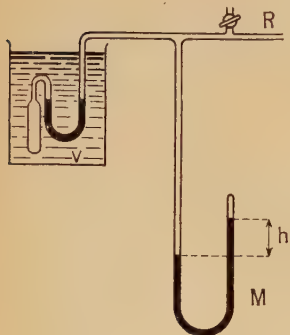


Fig. 1.

La méthode statique consiste à mesurer la pression de vapeur d'un liquide enfermé dans une chambre barométrique maintenue à température constante. Elle est susceptible d'une grande précision et n'exige que des quantités relativement

faibles de produit, ce qui est intéressant pour l'étude des hydrocarbures purs, dont le prix de revient est très élevé. La précaution essentielle à prendre avec cette méthode est de bien dégazer les liquides à étudier.

Comme nous voulions obtenir le maximum de précision et que nous ne disposions que de quantités très limitées de produits, nous avons adopté la méthode statique.

Nous avons alors le choix entre deux dispositifs. Dans le premier, la chambre barométrique est en communication directe avec un tube en U contenant du mercure et servant de manomètre, tout l'appareillage plongeant dans un bain thermostatique. Dans le second (fig. 1) à l'aide du robinet R on équilibre la pression de vapeur du liquide étudié par une rentrée d'air qui ramène le mercure au même niveau dans les deux branches du petit tube U, la pression est mesurée par la dénivellation du manomètre M. Ce procédé permet d'opérer avec un thermostat de dimensions réduites, seul le tube U et l'ampoule A

étant maintenus à température constante. Ce dispositif a été employé par Smith et Menzies (*J. Am. Chem. Soc.*, 1910, 32, 1412) en remplaçant le mercure du tube en U par le liquide à étudier.

Pour les corps susceptibles d'attaquer le mercure, le tube en U peut être remplacé par un manomètre de Ladenburg (F. M. G. Johnson, *Z. physik. Chem.*, 1908, 61, 458). Le manomètre est une spirale en verre dont les déformations, sous l'effet de la pression à mesurer, sont rendues visibles par la rotation d'un miroir solidaire. En laissant rentrer l'air dans la zone extérieure à la spirale, on ramène le miroir dans sa position primitive. A ce moment, la pression de l'air (qu'on mesure avec un manomètre à mercure) est égale à la pression du corps étudié.

Ces procédés représentent une grande simplification au point de vue du matériel ; mais on est obligé de faire deux visées de plus qu'avec la méthode précédente, d'où des erreurs supplémentaires et, de plus, les pressions devant être exprimées en colonne de mercure à 0°, aucune correction précise ne peut être faite, le manomètre M étant hors du bain thermostatique.

La possibilité de construire un grand thermostat nous étant offerte, nous avons adopté le premier dispositif.

MÉTHODE ET APPAREIL

Nous avons conçu et construit l'appareil pour les mesures de tensions de vapeur de telle façon qu'il nous permette d'opérer :

- 1° avec des produits parfaitement dégazés,
- 2° sous un très bon vide.

Nous avons réalisé le premier point en distillant directement le liquide à étudier et le mercure dans l'appareil même.

La réalisation de la seconde condition nous a conduits à éliminer l'emploi du caoutchouc. Au seul endroit où il subsiste, nous avons mis un piège à air p (fig. 2) et ses inconvénients ont été annihilés. Nous avons été conduits aussi à remplacer les robinets par des étranglements que nous fermions au chalumeau.

En effet, tout l'appareil à tension de vapeur devait plonger dans le bain du thermostat et nous nous étions proposé de faire des mesures jusqu'à 70°-80° C. Or, à cette température, toutes les graisses à vide deviennent trop fluides et coulent. Nous ne disposions pas, à l'époque, de silicone et quand bien même nous en aurions disposé, il était peu recommandé de faire passer le mercure et le produit à étudier au travers d'un robinet enduit de cette graisse. Il restait l'emploi de robinets graphités. Nous avons fait des essais en employant des robi-

nets rodés très soigneusement, jamais nous n'avons pu faire un vide inférieur au 1/1 000 de millimètre de mercure et, de plus, ce vide ne se conservait pas. M. Schmitt (*Recherche sur la vaporisation des carbures d'hydrogène, Publ. Scient. et techn. du Ministère de l'Air*, 1934, n° 54) employait des robinets graphités à double garde de mercure. Nous ne nous sommes pas lancés dans cette voie qui demandait des robinets d'un genre spécial, dont la construction devait être particulièrement soignée pour qu'ils aient des chances d'être efficaces.

Il nous a semblé plus simple et plus sûr de supprimer les robinets et d'opérer comme nous l'avons fait.

1° DESCRIPTION ET REMPLISSAGE DE L'APPAREIL. — L'appareil est représenté par la figure 2. Les tubes ont 2 cm. de diamètre. Les rodages R_1

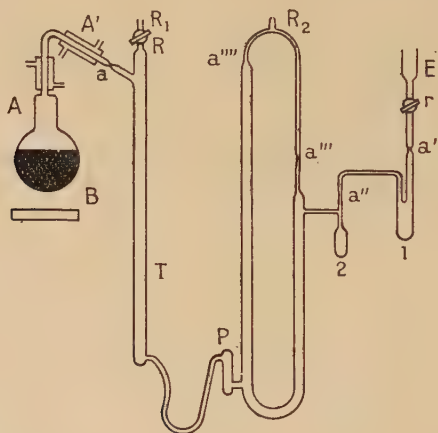


Fig. 2.

et R_2 sont reliés à l'appareil à vide. Le tube T, réservoir auxiliaire, permet, avant chaque lecture, de déplacer les deux ménisques de mercure dans le même sens, p est un piège à air. Le robinet r est un robinet graphité qui sert provisoirement pour le remplissage de l'appareil.

R est un robinet à vide graissé qu'on peut maintenir sans inconvénient au-dessus du bain thermostatique.

Le ballon B contient du mercure préalablement purifié par des lavages successifs avec des solutions desoude, d'acide nitrique, et par traitement avec une solution de cyanure de potassium, à laquelle on ajoute du bioxyde de sodium (*Chimie minérale*, Pascal, chapitre du mercure). Le mercure était ensuite distillé sous vide et introduit dans B.

Le remplissage de l'appareil s'effectue comme suit :

On fait le vide par R_1 et R_2 . Le vide n'atteint guère que le 1/1 000 de millimètre de mercure à cause du robinet graphité ; mais ce vide est suffisant pour dégazer le mercure. Lorsqu'on a atteint ce vide, on chauffe le ballon B, le réfrigérant A étant alimenté. Le mercure bout et se condense, les gaz dissous s'échappent. Au bout d'un quart d'heure, on arrête le réfrigérant A et on met en marche le réfrigérant A', le mercure tombe alors dans le tube réservoir. Lorsqu'on juge qu'il y a dans l'appareil une quantité de mercure suffisante, on ferme et coupe au chalumeau l'étranglement α . Durant l'opération, on a continué à faire le vide.

On verse ensuite le liquide à étudier dans l'entonnoir E ; on refroidit le premier réservoir (I) à l'aide d'air liquide, on ouvre le robinet, le liquide tombe et se solidifie. On a soin de laisser un peu de liquide en E de façon à ne pas faire de rentrée d'air. On coupe au chalumeau en α' . Le vide devient alors inférieur à 10^{-4} mm. Hg. On laisse réchauffer le réservoir (I) au fur et à mesure que le produit qu'il contient se liquéfie, des bulles de gaz s'échappent, on refroidit à nouveau et ainsi de suite jusqu'à ce que la liquéfaction ne s'accompagne plus de dégagement gazeux. Toujours sous vide, on fait alors distiller le liquide dans le réservoir n° 2 qu'on refroidit avec de l'air liquide, on ferme et coupe en α'' les deux réservoirs étant refroidis. On pompe durant un quart d'heure pour parfaire le vide et il reste à fermer le robinet R et à couper en α''' et α'''' . On a alors l'appareil de la figure 3. Cet appareil est monté sur des tiges métalliques qui se fixent dans le thermostat. Derrière les deux branches du tube manométrique on pouvait glisser deux longues plaquettes de verre poli, pour faciliter les visées au cathétomètre.

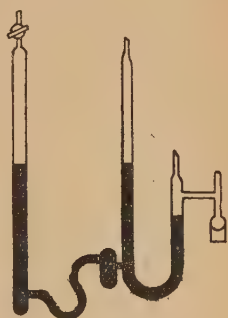


Fig. 3.

2° APPAREILS ACCESSOIRES. — *Appareil à vide*. — Il est représenté par la figure 4. Le vide préliminaire est donné par une pompe à palette. Comme il est bon de n'envoyer dans cette pompe que des gaz dépourvus de vapeur d'eau, entre la trompe à vapeur de mercure et cette pompe, nous avons intercalé un ballon contenant de l'anhydride phosphorique ainsi qu'un autre ballon rempli de coton de verre destiné à arrêter les particules d'anhydride phosphorique qui pourraient être entraînées. La trompe à vapeur de mercure T est à deux étages et donne un vide inférieur à 10^{-4} mm. de Hg à condition de pomper suffisamment longtemps. Le vide est mesuré à la jauge de

Mac Leod J, dont le volume V est voisin de 250 cm^3 . Nous estimons que le vide est satisfaisant en opérant de la façon suivante : après avoir fait monter le mercure dans le tube A de quelques centimètres au-dessus de l'extrémité supérieure de l'appendice de la jauge en laissant rentrer l'air dans le réservoir, on fait redescendre celui-ci (en pompant à la trompe à eau l'air du réservoir), on constate alors que le mercure colle dans l'appendice.

p est un piège à huile,

C une canalisation qui permet de faire le vide préliminaire dans l'appareil sans passer par la trompe à mercure,

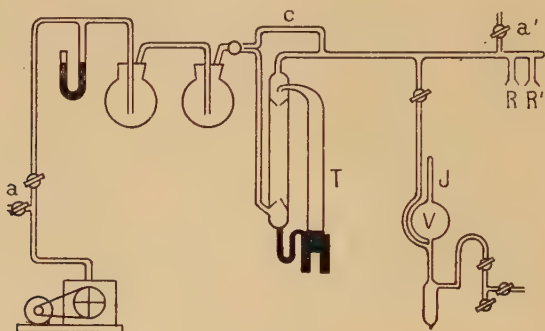


Fig. 4.

R et R' sont des rodages sur lesquels viennent se fixer les appareils à vider,

a et a' sont des rentrées d'air.

Nous estimions qu'un appareil était étanche si isolé de la pompe à vapeur de mercure le vide inférieur à 10^{-4} mm. Hg se conservait durant 5 minutes (le vide étant mesuré comme il a été dit plus haut).

THERMOSTAT. — Ce thermostat est constitué essentiellement par une cuve de 110 cm. de haut en duralumin, dont la section est un cercle de 36 cm. de diamètre coupé par les faces planes des glaces permettant les visées (fig. 5). Sa capacité est d'environ 80 litres. Il est calorifugé au maximum. Les deux glaces sont en verre sécurit de 7 mm. d'épaisseur, elles s'étendent sur toute la hauteur du thermostat, leur largeur est de 16 cm. Un cadre de serrage, également en duralumin, et fixé par des boulons, permet la fixation des glaces. L'écrasement de deux lamelles de caoutchouc placées de chaque côté de la glace assure l'étanchéité. Ce dispositif nous a donné entière satisfaction, nous avons toujours eu une étanchéité parfaite. Deux ampoules électriques couissant le long d'une tringle fixée à la caisse calorifugeant le thermostat permettaient l'éclairage des ménisques.

Pour le chauffage, nous avons construit trois cannes chauffantes, deux de 1 000 watts et une de 300 watts. Leur hauteur est égale à celle du thermostat. Elles sont constituées par une résistance électrique enroulée sur un tube de silice (1 cm. de diamètre) le tout mis à l'intérieur d'un tube de laiton fermé à une extrémité; l'autre extrémité porte un bouchon en matière isolante qui laisse passer les connexions. Avec ces cannes, on peut monter de 5° en 1/4 d'heure. Les deux chauffe-eau de 1 000 watts peuvent être mis en série l'un avec l'autre et avec des rhéostats. Le chauffe-eau de 300 watts est commandé par le régulateur de température qui agit par l'intermédiaire d'un relais.

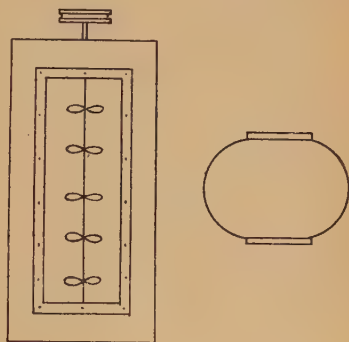


Fig. 5.

Régulateur de température. — Nous avons rejeté l'emploi du régulateur à toluène, à cause de sa grande inertie et nous avons employé un régulateur à mercure dont l'ampoule avait environ 70 cm. de longueur et 1,5 cm. de diamètre. Un réservoir et un robinet *r* permettent d'obtenir diverses températures (fig. 6). Les contacts électriques se font en A : pointe de tungstène soudée au pyrex et en B. Le contact B est mobile; il est en nickel et est constitué par une vis *V* pouvant progresser à l'intérieur d'un cône métallique qui repose, par son poids, sur les parois internes du rodage terminant le régulateur.

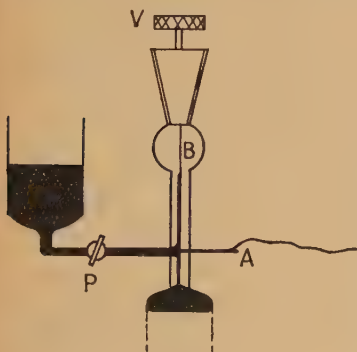


Fig. 6.

La température était mesurée par un thermomètre au 1/10 de degré dont nous avons vérifié le point 0 et le point 100.

Les variations de température du bain thermostatique n'ont jamais excédé le 1/20 de degré.

Ce régulateur actionnait un relais constitué par un électro-aimant attirant une clé basculante à mercure qui, à son tour, ouvrait ou fermait le circuit du chauffe-eau d'appoint.

L'agitation du bain était obtenue par un axe portant cinq hélices de 8 cm. de diamètre et entraîné au moyen de poulie et d'une courroie par un moteur de 1/15 CV.

CRYOSTAT. — Nous avons voulu, par la suite, élargir le domaine de nos mesures, et atteindre 0° C. Pour cela, nous avons placé le long des parois du thermostat un jeu de tuyaux de cuivre à l'intérieur desquels circulait un mélange réfrigérant eau-alcool éthylique. Ce mélange se refroidissait en passant dans une glacière contenant de la glace et du sel. La circulation en était assurée par une petite pompe à engrenages. Le bain du thermostat (eau + alcool) était maintenu à une température inférieure à 0° par cette source froide. Le chauffe-eau d'appoint et le régulateur stabilisaient alors la température à 0° C.

MESURE DES PRESSIONS

On opérait comme suit, la température du thermostat étant stabilisée, à l'aide du tube auxiliaire T on déplace les deux niveaux dans le même sens, on règle l'éclairage de façon à avoir un ménisque noir sur fond blanc et on vise au cathétomètre les deux niveaux en ayant soin de faire les lectures dans le même sens (de préférence en déplaçant la lunette du bas vers le haut).

Précision des mesures. — Le vernier du cathétomètre permet des visées au 1/100 de millimètre. La hauteur mesurée est donc, en apparence, connue à 2/100 ou 3/100 de millimètre près. Mais il faut tenir compte que les visées se font au travers de tubes et de glaces dont l'épaisseur n'est pas constante en chaque point. De plus, la hauteur mesurée doit être corrigée des erreurs provenant de la forme des ménisques, de la latitude et de l'altitude du lieu où l'on fait les mesures et de la dilatation du mercure.

Ayant pris des tubes d'assez gros diamètre (environ 2 cm.), la correction de ménisque est à peu près la même dans chaque branche, à condition d'avoir déplacé les ménisques dans le même sens avant chaque mesure. Nous négligerons donc leur différence.

La correction d'altitude est négligeable. La correction de latitude exprimée en hauteur de mercure est donnée par la formule :

$$\Delta h = 3.10^{-4} h.$$

Pour une colonne de 60 cm. elle est inférieure à 2/10 de millimètre.

On corrige la dilatation de la colonne de mercure par la relation :

$$h_0 = \frac{h}{1 + \alpha t}$$

α coefficient de dilatation cubique du mercure égal à :

$$1,8169 \cdot 10^{-4}.$$

Une autre cause d'erreur importante aux hautes températures est due à l'indétermination de la température. Par exemple, à 70° pour l'isooctane, la pression varie à peu près de 1 cm. par degré centigrade. Si le thermostat est réglé à 1/20 de degré près, il ne faut pas espérer avoir plus du 1/2 mm. de mercure comme précision.

Nous donnerons pour les résultats le chiffre des dixièmes de millimètre.

Liquides étudiés. — Les hydrocarbures provenaient de la Philips Petroleum Co, exception faite de l'isooctane. Quant aux deux acétals et formals, nous les avons préparés nous-mêmes.

Nous donnerons, au cours de leur étude, les caractéristiques que ces corps nous ont fournies : température d'ébullition, indice de réfraction (mesuré au réfractomètre Fery), en renvoyant pour les densités liquides à un chapitre spécial qui leur est réservé.

L'étude de chacun de ces corps demandait deux ou trois semaines (y compris la préparation et le remplissage de l'appareil).

Résultats des mesures.

1° TENSIONS DE VAPEUR DU PENTANE NORMAL $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$

Nous avons mesuré les tensions de vapeur du pentane pour comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment.

Le pentane employé provenait de la Philips Petroleum Co.

C'était du pentane « Research grade ». La température d'ébullition était constante (mesurée avec un thermomètre au 1/10).

Nous avons trouvé comme température d'ébullition normale 36°1 C et comme indice de réfraction $n_D^{20} = 1,357$.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau n° I.

TABLEAU I

Pressions de vapeur du pentane normal.

$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	183,9	12	308,3	22	459,1
2	200,9	15	348,5	25	512,0
5	228,7	18	393,0	28	571,2
8	260,6	20	425	30	613,9
10	283,9				

Young (*Sc. Proc. R. Dub. Soc.*, N. S., 12, 374) donnait les valeurs suivantes pour :

$t = 0^{\circ}$	$p = 183,25$ mm. Hg
$t = 10^{\circ}$	$p = 281,8$ mm. Hg
$t = 20^{\circ}$	$p = 420,2$ mm. Hg
$t = 30^{\circ}$	$p = 610,9$ mm. Hg

Nos chiffres sont légèrement supérieurs à ceux trouvés par Young. Devant cet écart, nous avons recommencé entièrement les mesures en faisant un nouveau remplissage. Nous avons trouvé les mêmes résultats que précédemment, aux erreurs d'expérience près, c'est-à-dire à $1/10$ ou $2/10$ de millimètre près.

Il est à remarquer que les écarts vont en croissant avec la température, ils pourraient donc s'expliquer par une différence de pureté du produit étudié ou par un décalage systématique de l'échelle des températures. A ce fait, Young donnait comme température d'ébullition normale $36^{\circ}3 \text{ C}$.

2^o TENSIONS DE VAPEUR DU MÉTHYLCYCLOHEXANE (C_6H_{11}) — CH_3

Cet hydrocarbure provenait de la même maison que le pentane, son degré de pureté « pure grade » était moindre. Néanmoins, la distillation des têtes et des queues ne se faisait qu'avec $1/10$ de degré d'écart. Nous avons opéré sur une fraction moyenne.

La température d'ébullition était $100^{\circ}6 \text{ C}$.

L'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,423$.

Les résultats trouvés sont notés dans le tableau II.

TABLEAU II

Pressions de vapeur du méthylcyclohexane.

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	12,4	25	46,5	50	137,9
5	16,4	30	58,8	55	167,3
10	21,6	35	73,7	60	200,7
15	28,1	40	91,9	65	241,6
20	36,5	45	113,1	70	286,6

3° TENSIONS DE VAPEUR DE L'ISOOCTANE (2.2.4. TRIMÉTHYLPENTANE)

L'isooctane que nous avons employé était de l'isooctane étalon provenant des usines de Ludwigshafen.

Comme température d'ébullition, nous avons obtenu :

99°5 C sous 766 mm. Hg à 0°

et comme indices de réfraction :

$$n_D^{20} = 1,392$$

$$n_D^{25} = 1,389$$

$$n_D^{30} = 1,386$$

$$n_D^{35} = 1,384$$

TABLEAU III

Pressions de vapeur de l'isooctane.

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
23,40	47,9	40,60	102,2	58,15	200,9
29,70	63,6	43,40	114,3	60,60	219,4
31,30	68,1	46,10	127,2	63,20	241,1
33,40	74,8	48,35	138,7	65,25	258,7
35,10	80,7	50,65	151,6	67,00	274,9
37,25	88,5	52,10	160,5	70,70	311,9
38,85	94,8	55,35	180,9	75,00	358,7

C. P. Smyth, W. N. Stroops (*J. Ann. Chem.*, 1928, 50, 1883) donnent $n_D^{20} = 1,3916$.

4° TENSIONS DE VAPEUR DU 2.2.DIMÉTHYLBUTANE $(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$

Ce carbure provenait également de la Philips Petroleum Co. Les caractéristiques étaient les suivantes :

Température d'ébullition : 49°9 C sous 760 mm. Hg à 0°.

Indices de réfraction :

$$n_D^{15} = 1,370$$

$$n_D^{20} = 1,367$$

$$n_D^{25} = 1,364$$

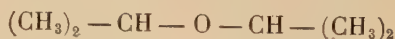
Pour les tensions de vapeur, nous avons trouvé les résultats portés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Tensions de vapeur du 2.2.diméthylbutane.

$t^\circ \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^\circ \text{C}$	p mm. Hg à 0°	$t^\circ \text{C}$	p mm. Hg à 0°
0	110,3	18	242,9	32	414,1
2	121,3	20	263,2	35	461,2
5	138,7	22	284,9	38	512,8
8	159,0	25	319,3	40	550,3
10	173,6	28	357,0	42	589,5
12	189,6	30	384,5	45	650,1
15	213,9				

5° TENSIONS DE VAPEUR DE L'OXYDE DIISOPROPYLIQUE



Ce produit nous a été fourni par la Shell.

Il avait une température d'ébullition comprise entre 68°5 et 68°6 sous 761 mm. Hg à 0° et comme indices de réfraction :

$t^\circ \text{C}$	n_D
—	—
25	1,366
30	1,363
35	1,360

Les valeurs trouvées pour les tensions de vapeur sont consignées dans le tableau V.

TABLEAU V

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	44,3	25	150,7	45	340
5	57,7	30	186,7	50	407,9
10	74,5	35	229,9	55	486,2
15	95,1	40	281,5	60	575,5
20	120,7				

6° TENSIONS DE VAPEUR DE L'ACÉTAL DIÉTHYLIQUE



Nous avons préparé ce corps en mettant en contact 262 g. d'alcool éthylique à 95° et 125 g. d'acétaldéhyde en présence de 2,5 cm³ d'acide chlorhydrique, le tout refroidi par de la glace et du sel. On faisait ensuite passer ce mélange goutte à goutte sur une colonne de chlorure de calcium anhydre (200 g.). Le liquide recueilli dans un récipient plongeant dans un mélange réfrigérant est décanté et neutralisé par du carbonate de soude puis soumis à la distillation.

On obtenait de $77^{\circ}5$ à 78° l'azéotrope acétal-alcool (température d'ébullition $78^{\circ}2$).

De 102° à 105° l'acétal éthylique brut. Après avoir laissé pendant 24 heures cet acétal en contact avec du sodium filé, on le distillait quatre fois sur du sodium.

L'acétal obtenu avait comme température d'ébullition $103^{\circ}6 \text{ C}$ sous 760 mm. de mercure.

Son indice de réfraction était $n_D^{22} = 1,3812$.

Les tensions de vapeur obtenues sont portées dans le tableau n° VI.

TABLEAU VI

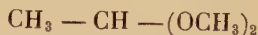
Tensions de vapeur de l'acétal diéthylique.

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	7,9	25	34,1	50	112,6
5	10,9	30	44,0	55	138,2
10	14,7	35	56,5	60	168,8
15	19,7	40	71,9	65	205,6
20	26,1	45	90,5	70	248,4

Pour température d'ébullition J. Beduwe donne : $103^{\circ}6$ (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1925, 34, 41).

Comme valeurs des tensions de vapeur, nous avons trouvé les données bibliographiques à 21° : 21,7 mm. Hg, à $37^{\circ}1$: 62 mm. Hg, à $50^{\circ}5$: 120,8 mm. Hg pour un produit dont la température d'ébullition normale est $102^{\circ}2$ (*Kahlbaum Siedetemperatur und Druck*, 90).

7° TENSIONS DE VAPEUR DE L'ACÉTAL DIMÉTHYLIQUE



Nous avons employé pour préparer ce corps une méthode identique à celle qui nous a servi pour l'acétal diéthylique.

On utilisait 250 cm³ d'alcool pour 170 cm³ d'acétaldéhyde (quantités correspondant à la réaction théorique) et environ 2 cm³ d'acide chlorhydrique.

Le mélange ayant ruisselé sur du chlorure de calcium, on le distillait. De $55^{\circ}7$ à $62^{\circ}5$ on obtenait l'azéotrope acétal-alcool. De $62^{\circ}5$ à $65^{\circ}5$, l'acétal en excès auquel on faisait subir les mêmes purifications qu'à l'acétal éthylique.

Nous avons obtenu un corps qui avait comme température d'ébullition normale $64^{\circ}3$, et comme indice de réfraction $n_D^{21} = 1,3670$.

La mesure des tensions de vapeur a donné les résultats suivants (tableau VII).

TABLEAU VII
Tensions de vapeur de l'acétal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	50,3	25	171,2	45	387
5	65,4	30	212,2	50	464,4
10	84,4	35	261,3	55	553,5
15	107,9	40	320	60	655,2
20	136,8				

8° TENSIONS DE VAPEUR DU FORMAL DIMÉTHYLIQUE $\text{CH}_2 - (\text{OCH}_3)_2$

Préparation. — On chauffe à reflux 300 g. de trioxyméthylène avec 640 g. d'alcool méthylique (proportion théorique pour la réaction de formation du formal) et 1 o/o d'acide sulfurique concentré. Quand le trioxyméthylène a disparu en grande partie, on filtre pour en éliminer les dernières traces (elles donneraient des quantités importantes de formol lors de la distillation). On distille ensuite en présence du catalyseur. On recueille de 41° à 53° le mélange des deux azéotropes formal-alcool, formal-eau. On traite ensuite ces azéotropes par de l'eau oxygénée à 3 o/o en présence de soude (élimination du formol sous forme de formate de soude). Ces mélanges azéotropiques neutralisés sont mis en présence de chlorure de calcium anhydre puis de sodium filé. On distille ensuite trois fois sur sodium.

La température d'ébullition sous 766,6 mm. de mercure à 0° était de $42^{\circ}55 \text{ C}$.

L'indice de réfraction $n_D^{15} = 1,3561$.

Max Ghysels (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33, 57 à 66) donne comme température d'ébullition normale : $42^{\circ}3$ et comme indice de réfraction $n_D^{16} = 1,3553$.

Les résultats obtenus pour les tensions de vapeur du formal méthylique figurent dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII
Tensions de vapeur du formal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^{\circ} \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	130,7	15	261,5	30	483,5
5	166,0	20	325,1	35	584,5
10	209,4	25	397,8		

9° TENSIONS DE VAPEUR DU FORMAL DIÉTHYLIQUE $\text{CH}_2 - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Préparation. — La préparation de ce corps est analogue à celle du formal méthylique. On emploie 300 g. de trioxyméthylène pour 1 200 cm³ d'alcool éthylique.

La distillation du mélange ayant réagi donne :

à 73°2 l'azéotrope ternaire eau-alcool-formal,

à 75°2 l'azéotrope formal-eau,

à 74°2 l'azéotrope formal-alcool.

On recueille tous ces azéotropes (qui contiennent 50 o/o d'eau environ) et on les traite plusieurs fois de suite par du chlorure de calcium anhydre. On distille et on recueille la fraction passant de 86° à 88°. On laisse séjourner sur du sodium, en le renouvelant et on distille trois fois sur ce métal.

Le corps obtenu a une température d'ébullition corrigée de 87°9 C et des indices de réfraction de $n_D^{17} = 1,3759$ et $n_D^{21} = 1,3742$.

Max Ghysels (*Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33, 57 à 66) donne comme température d'ébullition normale 87°5 et comme indice de réfraction $n_D^{17,5} = 1,3748$.

Le tableau IX donne les tensions de vapeur de ce corps.

TABLEAU IX

Tensions de vapeur du formal diéthylique.

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°	$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm. Hg}$ à 0°
0	17,7	30	85,1	55	244,6
5	23,5	35	106,8	60	295,0
10	31,0	40	133,5	65	353,7
15	40,6	45	164,7	70	420,8
20	52,7	50	201,1	75	499,0
25	67,1				

Les courbes donnant les tensions de vapeur de tous ces corps sont numérotées de 1 à 9 (fig. 7).

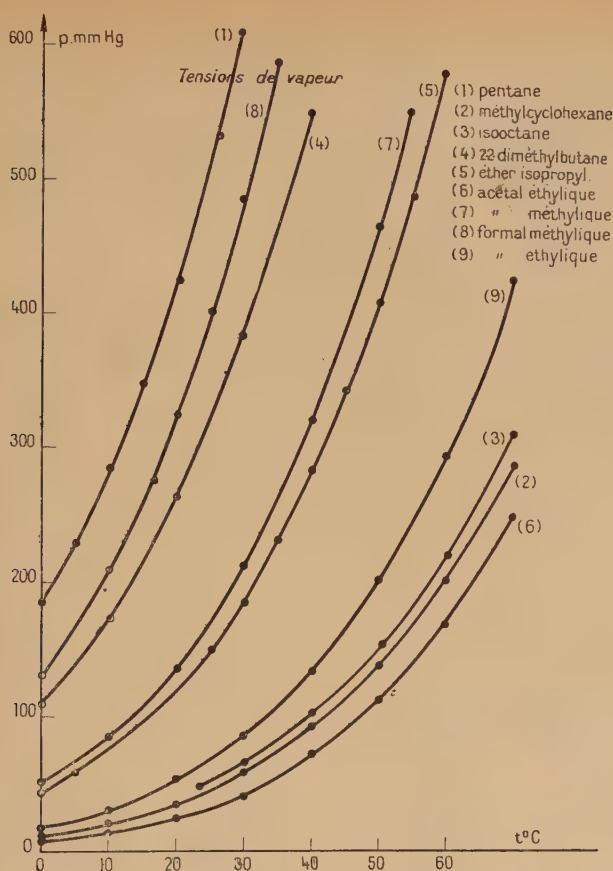


Fig. 7.

Formules empiriques donnant les tensions de vapeur en fonction d'un certain nombre de paramètres.

Le but que visent ces lois empiriques est de permettre à l'aide de trois, de deux, et voire même d'une donnée (pression en fonction de la température) de déterminer la pression de vapeur saturante à une température quelconque. Ceci revient, soit à donner une formule empirique représentative de $p = f(t)$, soit à comparer les tensions de vapeur de la substance étudiée à la courbe connue $p = \varphi(t)$ d'une autre substance prise comme corps de référence.

I. — FORMULE D'ANTOINE

[Antoine. — Tensions de vapeur. Nouvelle relation entre les tensions et les températures (*C. R. Ac. Sc.*, 1888, 407, 681, 778 et 830)].

Elle nécessite la connaissance de trois données numériques.

En effet, elle s'écrit :

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{t + C}.$$

p : tension de vapeur.

t^0 : température correspondant à la pression p .

A, B, C sont des constantes pour un corps donné et dépendent des valeurs de t choisies pour les déterminer.

L'écart entre les valeurs données par cette formule et les résultats expérimentaux est voisin de 0,5 mm. de mercure.

Pour le pentane avec les données suivantes :

$$t_1 = 0 \quad p_1 = 18,39 \quad t_2 = 15 \quad p_2 = 34,85 \quad t_3 = 30 \quad p_3 = 61,39$$

on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 5,8457 - \frac{1\,065,1997}{t + 232,52}$$

p en centimètres de mercure.

Pour le méthylcyclohexane : la formule d'Antoine est :

$$\log_{10} p = 5,82335 - \frac{1\,284,02}{t + 224,09}$$

en déterminant les coefficients pour $t = 0^\circ$, $t = 35^\circ$ et $t = 70^\circ$.

Pour l'isooctane : en partant des données relatives aux températures :

$$t_1 = 23^{\circ}4 \quad t_2 = 48^{\circ}35 \quad t_3 = 75^{\circ}$$

on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 6,0558 - \frac{1\,428,1044}{t + 242,28} \quad p \text{ en cm. Hg.}$$

Pour le 2.2. diméthylbutane : les points correspondant aux températures :

$$t_1 = 0^0 \quad t_2 = 20^0 \quad t_3 = 30^0$$

donnent la relation :

$$\log_{10} p = 5,62653 - \frac{1\,020,516}{t + 222,62}.$$

Pour l'éther isopropylique, nous avons obtenu la relation :

$$\log_{10} p = 5,76854 - \frac{1\,106,2030}{t + 215,97}.$$

Les coefficients numériques étant déterminés pour les températures 0°, 30°, 60°.

Pour l'acétal diéthylique, la formule d'Antoine est :

$$\log_{10} p = 5,95254 - \frac{1\,289,8774}{t + 213,03}$$

en déterminant les coefficients pour les points 0°, 35°, 70°.

Pour l'acétal diméthylique :

$$\log_{10} p = 5,84321 - \frac{1\,114,3476}{t + 216,73}$$

en calculant les coefficients pour les points 0°, 30°, 60°.

Pour le formal diméthylique : on obtient la relation :

$$\log_{10} p = 5,70825 - \frac{973,8191}{t + 212,07}$$

pour des valeurs de t prises égales à 0°, 20° et 35°.

Le formal diéthylique fournit la relation :

$$\log_{10} p = 6,05161 - \frac{1\,307,0958}{t + 225,22}$$

pour les points $t = 0^\circ$, $t = 35^\circ$, $t = 70^\circ$.

A l'aide de ces formules nous avons calculé les pressions de vapeur des liquides à différentes températures : les écarts avec les valeurs expérimentales sont voisins de 0,5 mm. de Hg.

REGLES DES INVERSES DES TEMPÉRATURES : RÈGLE DE COX

[*Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 592]

Elle nécessite la connaissance de deux points $p=f(t)$ de la substance étudiée et la connaissance de la fonction $p=\varphi(t)$ du corps de comparaison.

La substance de comparaison doit présenter des analogies chimiques avec la substance étudiée. Nous avons comparé les hydrocarbures à l'hexane normal, l'éther isopropylique à l'éther ordinaire et les formals et acétals à l'acétal diméthylique.

Cette loi s'énonce ainsi :

Soient T et θ les températures absolues pour lesquelles les corps

purs S et Σ ont la même tension de vapeur saturante. Les inverses de T et θ sont liés entre eux par une relation linéaire :

$$\frac{1}{\theta} = a \frac{1}{T} + b.$$

La courbe représentative de $\frac{1}{\theta}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit donc être une droite.

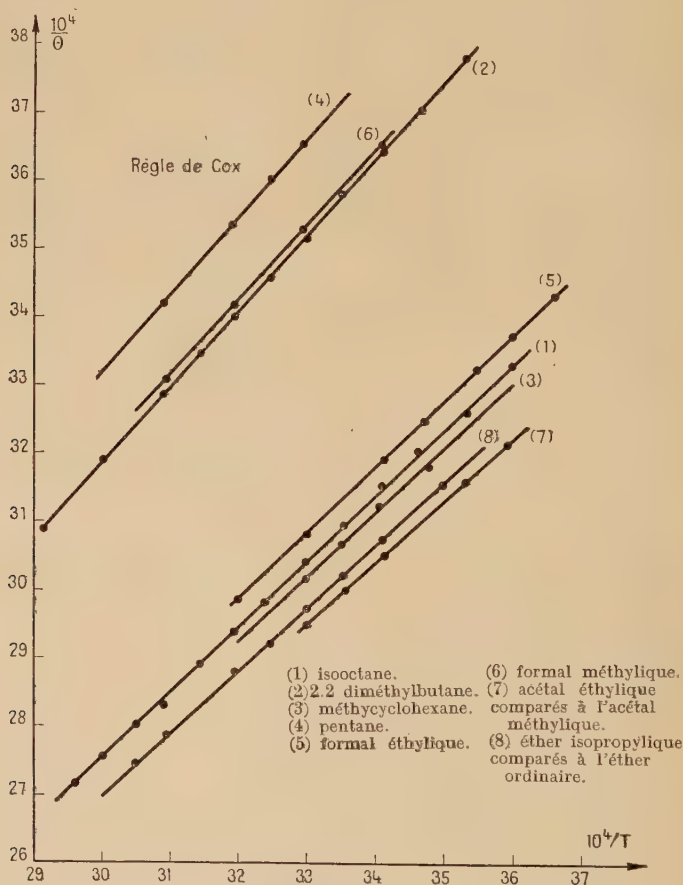


Fig. 8.

Les courbes de la figure 8 montrent qu'on a effectivement des droites comme courbes représentatives de $\frac{1}{\theta}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Servons-nous de ces droites pour calculer quelques valeurs de tensions de vapeur. Par exemple pour le pentane à 15° l'expérience donne $p = 18,39$ cm. Hg et la droite de Cox : 18,28 cm. Hg.

Pour le méthylcyclohexane p expérimental à 35° est égal à 7,37 cm. Hg et la valeur donnée par le graphique : 7,31 cm. Hg.

Pour l'éther isopropylique la pression expérimentale à 30° est 18,67 cm. Hg, la courbe donne 18,78 cm. Hg. Pour le formal diméthylique p expérimental à 15° est égal à 26,15 cm. Hg et p graphique à 26,27 cm. Hg.

Pour obtenir les pressions de vapeur de l'hexane en fonction de la température ou *vice versa*, nous nous sommes servis de la formule :

$$\log_{10} p = 5,99203 - \frac{1235,31}{231,56 + t}$$

donnée par Schmitt (ouvrage déjà cité).

La règle de Cox permet donc d'avoir les pressions de vapeur à 1 ou 2 mm. de mercure près.

RÈGLE DE DUHRING

[*Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie.*

1878, 70, Leipzig]

Soient T et θ les températures pour lesquelles deux systèmes S et Σ ont la même tension de vapeur. On peut écrire la relation :

$$\theta = TM + N.$$

La courbe représentant θ en fonction de T est donc une droite.

T étant la température relative au corps de comparaison.

θ étant la température relative au corps étudié.

Ces températures T et θ ont déjà été calculées précédemment pour la vérification de la règle de Cox, elles nous serviront aussi pour vérifier la règle de Ramsay-Young.

Les courbes de la figure 9 montrent qu'on a effectivement des droites. Les échelles sont en degrés centigrades.

A l'aide de ces courbes, calculons quelques valeurs de la pression en fonction de la température pour les comparer aux résultats expérimentaux.

Pour le pentane la droite de Duhring donne une pression de 18,58 cm. Hg, l'expérience donnait 18,39 cm. Hg.

Pour l'isooctane, la droite donne pour 30°4 une pression de 6,55 cm. Hg, l'expérience donnait 6,57 cm. Hg.

Pour l'acétal diéthylique à 35° la pression expérimentale était 5,65 cm. Hg, la pression donnée par la courbe : 5,69 cm. Hg. Nous

avons fait d'autres vérifications et la règle de Duhring nous a donné les pressions de vapeur avec une approximation sensiblement égale à celle de la règle de Cox.

L'application de ces règles nécessite, outre la connaissance de la fonction $p=f(t)$ pour le corps de référence, la connaissance de

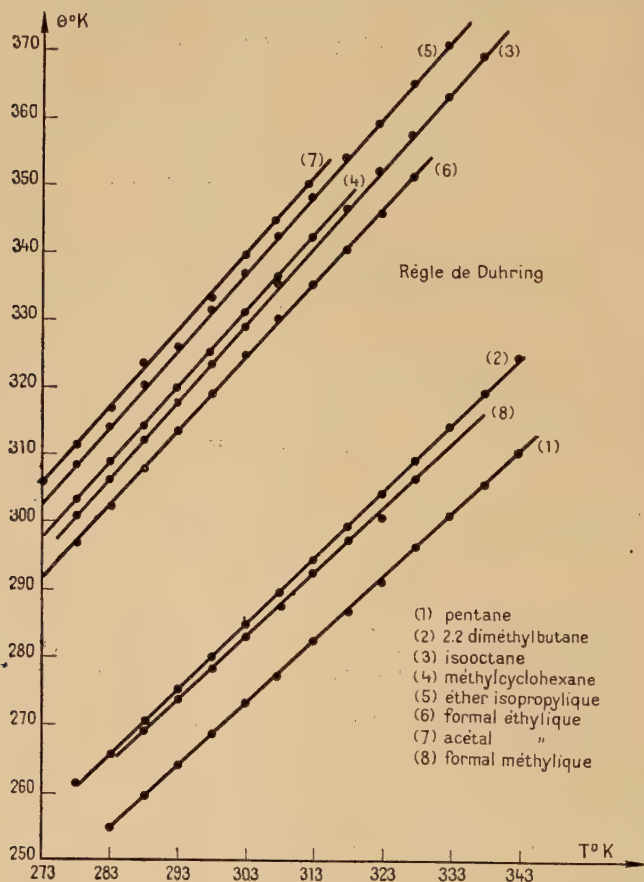


Fig. 9.

deux valeurs p_1 et p_2 correspondant aux températures t_1 et t_2 pour le corps étudié.

On a essayé de réduire ces valeurs à une seule. Ceci présenterait un grand intérêt : en effet, il suffirait de connaître la température d'ébullition d'un corps dans les conditions normales pour en déduire sa pression à n'importe quelle température.

D'après Carr et Murphy, les droites de Duhring relatives à des carbures normaux passent toutes par le même point d'abscisse et d'ordonnée — 353° C (température fictive) à condition de prendre comme corps de comparaison l'hexane.

Nous avons trouvé algébriquement que la droite de Duhring relative au pentane coupait la bissectrice des axes (droite de Duhring relative à l'hexane) au point — 355° C.

Il n'en est plus de même s'il s'agit de carbures à chaîne ramifiée, ainsi la droite de Duhring relative au méthylcyclohexane coupe la bissectrice des axes à — 170° C, celle de l'isooctane à — 180° C.

Pour le 2.2.diméthylbutane, la droite de Duhring est très peu inclinée sur la bissectrice aussi suivant les points choisis, nous avons trouvé une intersection variant entre les points — 885° C et 282° C.

De même, les droites de Duhring relatives aux formal diéthylique, acétal diéthylique et formal diméthylique comparés à l'acétal méthylique n'ont pas de point commun, la première coupe la bissectrice des axes à — 194°6 C, la seconde à — 300° C, la troisième à — 269° C.

RÈGLE DE RAMSAY YOUNG

[*Ann. Chim. et Phys.*, 1905 [8] 4, 145]

La règle de Ramsay Young permet elle aussi d'avoir la pression à n'importe quelle température lorsque l'on connaît la pression à une température déterminée.

Elle s'énonce ainsi :

Le rapport des températures absolues T et θ correspondant à une même pression de vapeur pour les deux systèmes S et Σ reste constant quelle que soit la pression.

On compare les carbures à l'hexane normal et l'éther isopropylique à l'éther ordinaire et les formals et acétals à l'acétal méthylique.

La courbe donnant θ en fonction de T est donc une droite passant par l'origine.

Nous avons trouvé pour le rapport $\frac{\theta}{T}$ les valeurs suivantes :

Pour le pentane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	θ ° K pentane	θ/T
15,04	248	268,7	0,9016
33,53	318	287	0,9025
67,06	338	305,5	0,9038

Pour le méthylcyclohexane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	θ° K méthylcyclohexane	θ/T
4,54	273	297,4	1,0893
15,04	298	325,3	1,0916
27,74	313	342	1,0926

Pour l'isooctane :

Pression cm. Hg	T° K hexane	θ° K isooctane	θ/T
4,54	273	295,3	1,082
27,74	313	340,3	1,087
78,64	343	374,0	1,090

Pour le 2.2.diméthylbutane :

T° K hexane	θ° K 2.2.diméthylbutane	θ/T
273	257,7	0,944
308	289,5	0,940
343	323,9	0,944

Pour l'éther isopropylique :

Pression cm. Hg	T° K éther ordinaire	θ° K éther isopropylique	θ/T
29,22	283	314,1	1,1099
108,8	318	353,4	1,1113
228,8	343	381,5	1,1122

Pour le formal diéthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K formal diéthylique	θ/T
5,03	273	292,1	1,0699
21,22	303	324,4	1,0706
55,35	328	351,2	1,0707

Pour l'acétal diéthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K acétal diéthylique	θ/T
5,03	273	305,6	1,1194
17,12	298	333,3	1,1184
26,13	308	344,4	1,1182

Pour le formal méthylique :

Pression cm. Hg	T° K acétal méthylique	θ° K formal méthylique	θ/T
10,79	288	269,3	0,9351
32	313	292,6	0,9348
55,35	328	306,5	0,9344

Pour les formals, acétals et éther isopropylique, le rapport $\frac{\theta}{T}$ est constant à 1/1 000 près. Pour les hydrocarbures que nous avons étudiés le rapport n'est constant qu'à 1/100 près.

EN RÉSUMÉ. — 1° Si l'on connaît trois valeurs de p en fonction de la température, la formule d'Antoine permet la connaissance de la pression à n'importe quelle température avec une erreur voisine de 0,5 mm. Hg pour un intervalle de 100°.

2° Si l'on connaît deux valeurs de p en fonction de la température et la fonction $p = f(t)$ d'un corps présentant des analogies chimiques avec le corps étudié, les règles de Cox et de Duhring donnent la pression avec une erreur moyenne de 1 à 2 mm. de mercure.

3° Si l'on dispose d'une seule donnée $p = f(t)$, on peut, pour les hydrocarbures, espérer obtenir les autres pressions avec une erreur relative de 1/100. La précision peut être meilleure pour des corps appartenant à une même fonction chimique et comparés entre eux. C'est le cas des formals et acétals.

On trouvera de plus amples détails concernant ces lois dans l'ouvrage de M. Aubert « Sur les tensions de vapeur des corps purs » (*Annales des Mines et Carburants*, 3^e livraison, 1944).

CHAPITRE II

DENSITÉS DE VAPEUR SATURANTE

I. — TRAVAUX PRÉCÉDENTS

Nous voulions connaître pour chaque température la valeur de la densité de vapeur saturante.

Il n'était pas question d'employer la méthode de Meyer ou celle de Dumas. Ces deux méthodes ne permettant pas d'opérer dans des conditions bien déterminées de température, malgré les perfectionnements qu'on leur a apportés (*Gazz. Chim. It.*, 1919, 49, 1112).

Il restait soit l'emploi d'une balance à densité de vapeur, soit l'emploi d'un procédé hygrométrique, soit l'emploi d'une méthode donnant le poids de la phase vapeur par différence entre le poids total de produit employé et le poids de la phase liquide.

Il existe de nombreux modèles de balance à densité de vapeur. Signalons celle employée par J. H. Simons (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, 40, 587).

Nous n'avons essayé que les deux derniers procédés qui nécessitaient un matériel relativement simple.

II. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES. MÉTHODE HYGROMÉTRIQUE

Il n'est pas possible d'employer pour les corps organiques un hygromètre du genre de celui d'Alluard. En effet, les liquides organiques ont des tensions superficielles trop faibles et la condensation de ces corps sur une paroi froide ne donne pas lieu à un dépôt de gouttelettes. On obtient un film liquide et l'hygromètre ne se ternit pas. La détermination du point de rosée dans ces conditions est rendue très difficile aussi M. Tessier (*Annales des Mines*, 1944-1945) a été conduit à employer un hygromètre électrique. Nous nous sommes servis de ses indications pour faire nos essais.

Nous avons réalisé un hygromètre constitué par un tube en pyrex portant deux anneaux rodés distants l'un de l'autre de $1/2$ cm. (fig. 10). Ces deux anneaux recouverts de graphite constituaient deux électrodes qu'on mettait en série avec une source de tension et une lampe à néon. La lampe à néon provenait de la maison Mazda et fonctionnait en régime normal sous 65 volts. L'allumage avait lieu dès 42 volts. On réglait la source de tension de façon à avoir l'allumage de la lampe au moment de la condensation, la résistance électrique du circuit diminuant lors du dépôt liquide entre les deux électrodes.

Nous nous sommes servis comme source de tension de boîtes d'alimentation de T. S. F. (redresseur stabilisateur) nous permettant d'appliquer jusqu'à 1500 volts.

Pour l'eau et l'alcool éthylique, nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Avec 120 volts comme tension, la lampe s'allumait au moment de la condensation. Lorsque nous avons voulu faire les essais avec des hydrocarbures, il nous a été impossible d'obtenir un résultat positif. Nous avons augmenté la tension jusqu'à 1500 volts et là, qu'il y eût condensation ou non, un arc électrique s'établissait entre les deux électrodes.

Les hydrocarbures étant de très bons diélectriques, nous avons abandonné ce procédé.

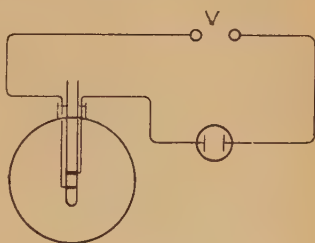


Fig. 10.

III. — DISPOSITIF EMPLOYÉ

C'est celui qui vient à l'esprit lorsqu'on cherche un moyen pour mesurer les densités de vapeur : introduire dans un volume préalablement vidé d'air une masse connue m de liquide ; une partie de ce liquide se vaporise. Soit v le volume du produit resté à l'état liquide si d est la densité de ce liquide, la densité de vapeur δ sera fournie par la relation :

$$m = V\delta + vd.$$

Il est donc nécessaire de connaître les densités liquides. Si l'on emploie un deuxième appareil identique au premier, on pourra écrire :

$$m' = V'\delta + v'd.$$

On aura alors un système de deux équations à deux inconnues et

l'on pourra avoir simultanément les densités de vapeur et les densités liquides à chaque température. L'examen des solutions du système à deux inconnues montre que les conditions imposées à V et v pour avoir δ avec précision sont contraires à celles imposées pour avoir d avec précision. Nous avons donc mesuré d par une autre méthode. Le deuxième appareil nous servant de vérification.

Un dispositif analogue a été employé par J. H. Simons et H. L. Ritter (*Rev. of Scient. Instr.*, 1945, 16). Pour mesurer v on rassemble le liquide dans un tube étroit gradué en volume qu'on maintient à une température inférieure à celle des autres parties de l'appareil.

La réalisation la plus simple est représentée par la figure 11 ; mais nous avons voulu utiliser le thermostat qui nous a servi pour les

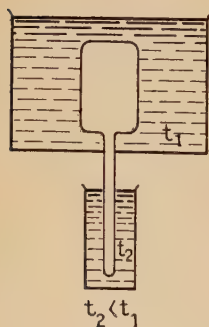


Fig. 11.

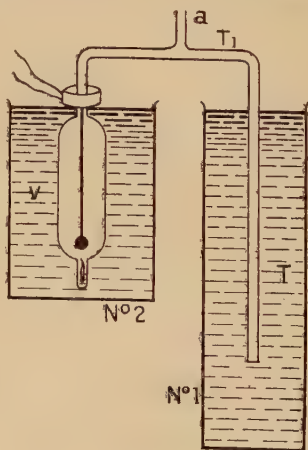


Fig. 12.

tensions de vapeur et nous avons construit l'appareil de la façon suivante (fig. 12).

Pour que la température s'établisse mieux dans les volumes V nous leur avons donné une forme allongée. Les récipients V jaugés par pesées avaient environ l'un 800 cm³, l'autre 900 cm³ avec un diamètre voisin de 7 cm. Dans ces conditions, l'équilibre de température était réalisé en moins d'une demi-heure. Les ampoules contenant le liquide étaient cassées à même ce récipient à l'aide d'un petit marteau à longue tige manœuvré par une bobine électromagnétique. Les ampoules reposaient sur une petite pelote de fil de nickel à l'intérieur d'un appendice. Les tubes T avaient environ 4 mm. de diamètre et étaient gradués en centième de centimètre cube. Préalablement, nous en avions vérifié le calibrage en promenant à l'intérieur une colonne de mercure dont la longueur devait rester constante. Les tubes T_1 de jonction constituaient des volumes nuisibles, nous avons

avantage à réduire au minimum leur diamètre. Pourtant ces tubes ne devaient pas freiner les échanges entre T et V. Nous les avons pris de 6 mm. de diamètre. Dans ces conditions, leurs volumes étaient voisins de 10 cm³. Ces tubes étaient chauffés par une résistance électrique enroulée aussi régulièrement que possible, calorifugés, et un thermo-couple chromel alumel donnait leur température.

Ce dispositif nous a obligés à construire un deuxième thermostat pour maintenir à température constante les volumes V. Ce thermostat était de forme cylindrique de 40 cm. de diamètre et de 40 cm. de haut. Deux chauffe-eau de 500 watts et un de 200 watts permettaient l'obtention d'une température et la stabilisation à une température donnée. Le régulateur à mercure était identique à celui décrit précédemment mais avec une ampoule moins longue et légèrement plus large.

IV. — PRÉPARATION DES MESURES

Préparation des ampoules. — Les ampoules devaient pouvoir se casser très facilement tout en étant étanches. Nous leur avons donné la forme représentée par la figure 13.

Le petit marteau tapait sur l'extrémité B alors que l'ampoule reposait sur la pointe A qui servait au remplissage. Celui-ci se faisait à l'aide d'un petit entonnoir terminé par une pointe très effilée pénétrant dans l'ampoule. Pour fermer l'ampoule, on la maintenait dans un mélange de glace et sel et l'on fermait au chalumeau. Une pesée avant et après remplissage donnait le poids m de liquide contenu dans l'ampoule.

Préparation de l'appareil. — On introduisait une ampoule dans le récipient V, on soudait ce récipient au reste de l'appareil. Lorsqu'un bon vide était atteint, on fermait au chalumeau en a . En chauffant le thermostat n° 2, le liquide distillait dans le tube T : l'appareil était alors prêt pour les mesures.



Fig. 13.

V. — MESURES

Nous commençons par chauffer le thermostat n° 2 contenant le récipient V. Une fois ce thermostat réglé à la température t_2 (5° au-dessus de la température choisie pour la mesure) nous attendions un quart d'heure. Ensuite, nous réglions la température du tube-jonction 5° au-dessus de la température du thermostat n° 2. Nous faisons monter la température du thermostat n° 1 jusqu'à la température

choisie. Lorsque l'équilibre était établi, on visait les niveaux au cathétomètre. L'équilibre était assez long à atteindre : environ 2 heures.

VI. — CORRECTIONS

La vapeur devait être à la même température que le liquide. Or, notre méthode nous oblige à faire les mesures avec une vapeur maintenue à 5° au-dessus de la température de la phase liquide dans le récipient V, et à 10° au-dessus dans le tube de jonction. Nous avons fait les corrections avec la formule $V_t = V_0 (1 + \alpha t)$.

La correction pour la dilatation des récipients est négligeable, la température maximum employée étant 75°.

La correction pour le volume du ménisque a été faite à partir d'une formule donnant ce volume en fonction de la tension superficielle du carbure, de la différence de densité entre le liquide et sa vapeur, et du rayon du tube.

Les densités de vapeur sont obtenues au moins à 1/200 près dans les cas les plus défavorables (faible densité).

DENSITÉS LIQUIDES

Le procédé que nous avons choisi pour les mesures de densités de vapeur nous obligeait à déterminer préalablement les densités liquides à différentes températures des corps étudiés.

Les densités qui interviennent dans la formule :

$$m = dv + \delta v$$

sont les densités qui correspondent à l'équilibre liquide-vapeur.

Nous avons mesuré les densités liquides à la pression ordinaire, alors que nous aurions dû le faire à la pression de vapeur saturante correspondant à chaque température ; mais les liquides étant très peu compressibles et les températures auxquelles nous opérons étant relativement faibles, nous n'avons introduit de la sorte qu'une erreur négligeable.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une balance densimétrique du genre de Collot. En vue de ces déterminations, nous avons fait modifier une balance de précision à division micrométrique. Le plongeur en pyrex avait un volume voisin de 10 cm³.

On introduisait l'hydrocarbure chaud dans un Dewar de 100 cm³ de forme allongée. Les mesures étaient faites en laissant refroidir le Dewar. Les échanges de température étaient suffisamment lents pour permettre les mesures qui d'ailleurs étaient très rapides grâce à la division micrométrique de la balance.

Pour les températures inférieures à la température ordinaire, on refroidissait préalablement l'hydrocarbure dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, et on laissait réchauffer. La température était lue au 1/10 de degré. Pour les températures un peu élevées, il était nécessaire de faire des corrections de colonne émergente. Les pesées étant au milligramme près les erreurs portaient surtout sur la lecture de la température.

RÉSULTATS DES MESURES

Nous avons obtenu les chiffres suivants (la dernière décimale étant à 2 ou 3 unités près).

Pour l'isooctane :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,7077	30	0,6842	60	0,6599
10	0,7001	40	0,676	70	0,6505
20	0,6915	50	0,6674		

Pour le 2.2.diméthylbutane :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,6673	20	0,6497	35	0,6356
10	0,6583	25	0,6451	40	0,6309
15	0,6543	30	0,6406	45	0,6264

Pour l'éther isopropylique :

$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,7443	25	0,7184	45	0,6973
5	0,7394	30	0,7134	50	0,6915
10	0,7342	35	0,7078	55	0,6866
15	0,7296	40	0,7025	60	0,6814
20	0,7241				

Pour le formal diéthylique :

$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,8499	25	0,8247	45	0,8025
5	0,8455	30	0,8194	50	0,7971
10	0,8403	35	0,8137	55	0,7917
15	0,8350	40	0,8082	60	0,7859
20	0,8296				

Pour le formal diméthylique :

$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$	$t^{\circ} \text{ C}$	$d \text{ g./cm}^3$
0	0,8858	15	0,8669	30	0,8481
5	0,8796	20	0,8605	35	0,8414
10	0,8733	25	0,8546		

DENSITÉS DE VAPEUR SATURANTE

I. — *Isooctane.*

Nous avons obtenu pour l'isooctane les densités de vapeur suivantes en grammes par litre.

$t^{\circ} \text{ C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{ C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{ C}$	$\delta \text{ g./litre}$
18	0,250	38	0,562	58	1,128
22	0,297	42	0,648	62	1,289
26	0,350	46	0,753	66	1,472
30	0,406	50	0,868	70	1,673
34	0,478	54	0,989		

II. — *2.2.diméthylbutane.*

Les valeurs obtenues pour les densités de vapeur sont notées dans le tableau suivant :

$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$
0	0,581	15	1,045	30	1,804
2	0,620	18	1,174	32	1,934
5	0,705	20	1,264	35	2,139
8	0,800	22	1,358	38	2,366
10	0,864	25	1,508	40	2,524
12	0,932	28	1,678	42	2,685

III. — *Ether isopropylique.*

La mesure des densités de vapeur pour l'éther isopropylique nous a fourni les valeurs :

$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$
20	0,694	35	1,230	50	2,113
22	0,747	38	1,379	52	2,253
25	0,837	40	1,487	55	2,478
28	0,947	42	1,599	58	2,722
30	1,021	45	1,777	60	2,960
32	1,101	48	1,977		

IV. — *Formal diéthylique.*

$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$
0	0,127	30	0,494	55	1,298
5	0,161	35	0,613	60	1,535
10	0,201	40	0,752	65	1,813
20	0,324	45	0,909	70	2,122
25	0,404	50	1,087		

V. — *Formal diméthylque.*

$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$	$t^{\circ} \text{C}$	$\delta \text{ g./litre}$
0	0,595	15	1,139	30	2,000
5	0,755	20	1,393	35	2,396
10	0,932	25	1,673	40	2,827

Les données bibliographiques concernant les densités de vapeur étant très peu nombreuses, on est souvent conduit à calculer ces densités. On se sert généralement de l'équation d'état des gaz parfaite à

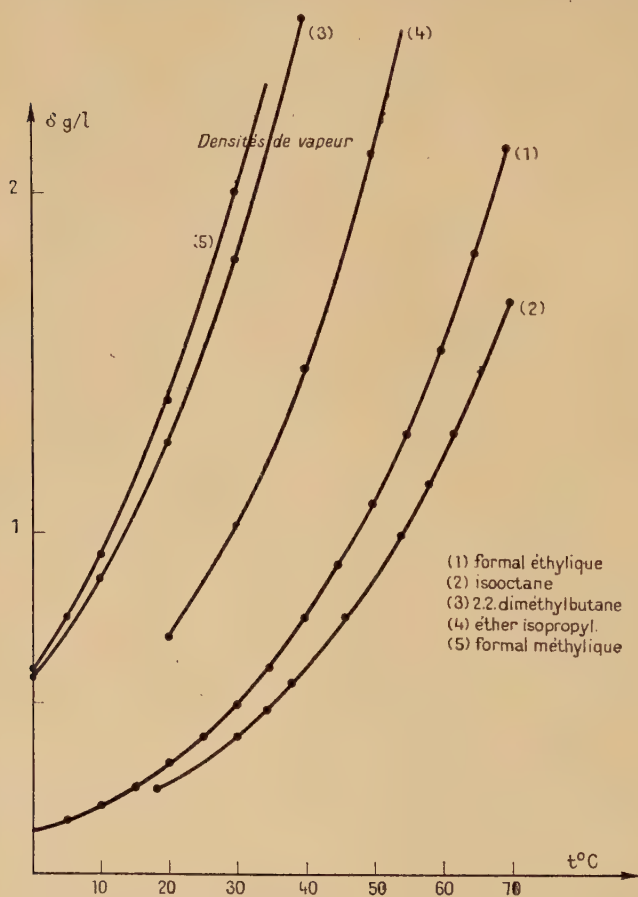


Fig 14.

cause de sa simplicité. En employant cette équation, on trouve des densités de vapeur trop faibles, à $1/20$ près environ, par exemple : pour l'isooctane à 50° on trouve 0,836 g./litre au lieu de 0,868 g./litre à 70° , 1,617 g./litre au lieu de 1,673 g./litre. Pour le 2.2.diméthylbutane à 20° l'expérience donne 1,264 g./litre et la loi 1,237 g./litre. De même pour l'éther isopropylique la densité calculée à 20° est

0,673 g./litre alors que la valeur expérimentale est 0,694 g./litre, pour le formal éthylique à 0° expérimentalement on obtient 0,127 g./litre et par le calcul 0,108 g./litre. A 30° la densité de vapeur du formal méthylique est 2,000 g./litre, la loi fournit une valeur de 1,943 g./litre.

Les courbes de la figure 14 donnent les densités de vapeur de ces différents corps.

CHAPITRE III

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION

Nous avons calculé les chaleurs latentes de vaporisation à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$L_T = \frac{T}{J} \left(\frac{dp}{dt} \right)_T (u' - u).$$

T : température absolue.

J : équivalent mécanique de la calorie.

$\frac{dp}{dt}$: dérivée de la pression par rapport à la température.

u' : volume spécifique de la vapeur.

u : volume spécifique du liquide.

Le volume spécifique du liquide aux températures auxquelles nous opérons est négligeable devant celui de la vapeur.

u' est égal à $1/\delta$, δ étant la densité de vapeur que nous avons mesurée précédemment.

Il reste à calculer $\frac{dp}{dt}$ pour les différentes températures.

Il semble simple, *a priori*, d'établir une relation $p = f(t)$ et de prendre la dérivée. Nous avons vu que la formule d'Antoine :

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{t + C}$$

donne les pressions en fonction de la température avec une bonne approximation. Le problème semble donc résolu. Mais examinons de plus près les calculs.

Pour deux températures voisines T_1 et T_2 nous obtenons les valeurs expérimentales de la pression $(p_1)_e$ et $(p_2)_e$ qui peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} (p_1)_e &= (p_1)_r + \varepsilon_1 \\ (p_2)_e &= (p_2)_r + \varepsilon_2 \end{aligned}$$

$(p_1)_r$ et $(p_2)_r$ étant les valeurs réelles des pressions, la dérivée obtenue sera limite de :

$$\frac{(p_1)_e - (p_2)_e}{T_1 - T_2} = \limite \frac{(p_1)_r - (p_2)_r}{T_1 - T_2} + \limite \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2}$$

ou :

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_e = \left(\frac{dp}{dt}\right)_r + \limite \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2} \text{ pour } T_1 \rightarrow T_2;$$

or, quand $T_1 - T_2$ tend vers 0 le rapport $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_1 - T_2}$ peut prendre une valeur finie non négligeable.

Aussi, nous avons opéré de la façon suivante. Pour avoir par exemple $\frac{dp}{dt}$ à 10^0 nous calculons p à $10^0.5$ et p à $9^0.5$ et nous prenons la différence $p_{10,5} - p_{9,5}$ comme $\frac{dp}{dt}$ à 10^0 .

Les différentes valeurs de p étaient calculées à l'aide de la formule d'Antoine.

Nous calculons les coefficients A, B, C de cette formule pour 0^0 , 10^0 , 20^0 , nous déterminions $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 0^0 , $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 10^0 et $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 20^0 .

Ensuite, nous calculons A, B, C pour 10^0 , 20^0 , 30^0 , nous avons ainsi $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ à 10^0 , à 20^0 et à 30^0 et ainsi de suite.

Comme valeur de $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ nous adoptons la moyenne des valeurs obtenues.

PRÉCISION DES MESURES

Les densités de vapeur sont connues à 1/200 près dans les cas les plus défavorables (faible densité donc basses températures). Les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ sont moins bien connues pour les basses pressions (corps peu volatils et températures peu élevées) la précision n'est que du 1/50. Aux plus hautes températures la pression variant plus rapidement la précision sur $\frac{dp}{dt}$ devient meilleure. On peut considérer que pour les températures voisines de 0^0 et pour les corps étudiés les moins volatils la chaleur latente de vaporisation est donnée à 2 cal./g. près alors que pour les températures les plus élevées, elles sont données à 0,5 cal./g. près.

RÉSULTATS OBTENUS

I. — *Isooctane*.

Chaleurs latentes de vaporisation de l'isooctane.

$t^{\circ}\text{C}$	L cal./g.	$t^{\circ}\text{C}$	L cal./g.
20	68,3	50	67,2
30	68,1	60	67,1
40	68,0	70	66,7

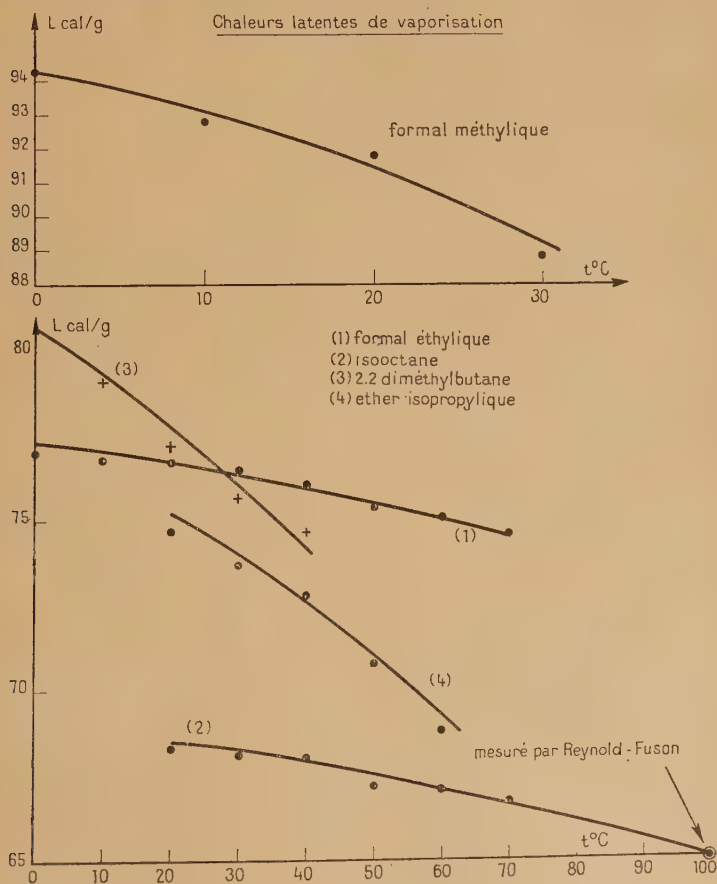


Fig. 15.

Reynold-Foson C. H. Mc Keever par une méthode calorimétrique a obtenu pour la température d'ébullition 65 cal./g., valeur qui sur la courbe n° 2 s'aligne avec nos résultats (fig. 15).

II. — 2.2.diméthylbutane.

Chaleurs latentes de vaporisation du 2.2.diméthylbutane.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
0	81,1	30	75,7
10	79,3	40	74,7
20	77,2		

III. — Ether isopropylique.

Chaleurs latentes de vaporisation de l'éther isopropylique.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
20	74,7	50	70,7
30	73,7	60	68,8
40	72,8		

IV. — Formal diéthylique.

Chaleurs latentes de vaporisation du formal diéthylique.

t° C	L cal./g.	t° C	L cal./g.
0	77,0	40	76,1
10	76,8	50	75,4
20	76,7	60	75,1
30	76,5	70	74,6

V. — *Formal diméthylque.*

Chaleurs latentes de vaporisation du formal diméthylque.

$t^{\circ} \text{C}$	L cal./g.	$t^{\circ} \text{C}$	L cal./g.
0	94,3	20	91,8
10	92,8	30	88,8

Les chaleurs latentes de vaporisation de ces corps sont représentées par les courbes de la figure 15.

**Vérification de lois
relatives aux chaleurs latentes de vaporisation.**

Deux de ces lois font intervenir les données critiques.

Nous avons trouvé les températures critiques et les pressions critiques :

$$\text{de l'isooctane } \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 271,1 \\ p_c = 1\,929 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

$$\text{de l'hexane } n \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 234,8 \\ p_c = 2\,275 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

$$\text{et du 2.2.diméthylbutane } \begin{cases} t_c^{\circ} \text{C} = 216 \\ p_c = 2\,281 \text{ cm. Hg} \end{cases}$$

(Ces valeurs sont tirées du catalogue de la Philips Petroleum Company Bartlesville, Oklahoma).

Pour l'eau la température critique est 647°K et la pression critique $217,7 \text{ atm.}$

Quant à l'éther isopropylique nous n'avons trouvé que la température critique 228°C (donnée par M. SERRUYS, *Annales des Mines Mém.*, 1943 [2], 44, 91-101).

Nous avons calculé la pression critique à l'aide de la formule :

$$p_c = \frac{20,8 \, T_c}{V_c - 8}$$

en atm. (*Ind. Eng. Chem.*, 1942 [6], 34, 521), avec pour $V_c = (0,377(P) + 11,0)^{1,25}$.

(P) est le parachor qu'on calcule facilement à l'aide des valeurs suivantes :

$$C = 4,8 \quad H = 17,1 \quad O = 20.$$

Pour l'éther isopropylique $(CH_3)_2 - CH - O - CH - (CH_3)_2$ on a :

$$(P) = 4,8 \times 6 + 17,1 \times 14 + 20 = 288,2$$

d'où :

$$P_c = 2\,040 \text{ cm. Hg.}$$

Pour le formal méthylrique et éthyrique nous n'avons trouvé aucune donnée. Nous nous sommes servis de la formule précédente pour calculer la pression critique. Nous déterminions la température critique au moyen de la relation :

$$t_c = 180 + 1,75 a - 0,00088 a^2 \text{ en } ^\circ F$$

avec :

$$a = t_{Eb} + (100) (s).$$

s densité spécifique à $60^\circ F$ (Eaton-Porter, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 819).

On trouve de cette façon : pour le formal méthylrique :

$$t_c = 242^\circ C \quad P_c = 3\,357 \text{ cm. Hg}$$

et pour le formal éthyrique :

$$t_c = 289^\circ C \quad P_c = 2\,480 \text{ cm. Hg.}$$

MÉTHODE DE WATSON [*Ind. Eng. Chem.*, 1931, 23, 360]

Soient ΔS_A et ΔS_B la variation d'entropie molaire de deux substances pendant la vaporisation pour des températures réduites égales τ on a :

$$\frac{\Delta S_A}{\Delta S_B} = K.$$

Si cette loi s'applique il suffit de connaître la courbe $\frac{LM}{T}$ pour une substance de référence A et de déterminer expérimentalement une chaleur latente de vaporisation de B pour avoir toute la courbe $L_B = f(t)$. La température critique de A et de B étant connue.

Pour vérifier cette loi nous prendrons comme corps de référence l'hexane pour les deux hydrocarbures, et l'eau pour l'éther isopropylique et les formals. Nous avons trouvé pour K des valeurs allant de 0,9502 à 1 pour l'isooctane et pour des températures correspondant à celles de nos mesures. Toujours pour ces mêmes températures, le 2.2.diméthylbutane donnait des valeurs de K comprises entre 0,9588

et 0,9432, l'éther isopropylique des valeurs allant de 1,024 à 1,015. Pour le formal méthylique K variait de 0,898 à 0,883 et pour le formal éthylique depuis 0,906 jusqu'à 0,944.

K est constant à 5/100 près pour le formal éthylique et l'isooctane, à 15/1 000 près pour le 2.2. diméthylbutane, à 1/100 près pour l'éther isopropylique et le formal méthylique.

On remarque que les valeurs de K varient régulièrement avec la température. Les valeurs calculées de L seront donc d'autant meilleures que le calcul sera fait pour des températures voisines de la température servant à déterminer K.

RÈGLE DE SCHULZ

[*Ind. Eng. Chem.*, 21, 1929, 557]

Soient T_A et T_B les températures absolues pour lesquelles deux corps A et B ont la même tension de vapeur p , L_A et L_B les chaleurs latentes de vaporisation des corps A et B aux températures T_A et T_B , la courbe $\frac{L_B}{T_B} = \varphi\left(\frac{L_A}{T_A}\right)$ est une droite.

Le corps A est l'hexane n pour les calculs relatifs à l'isooctane et au 2.2. diméthylbutane. Pour l'éther isopropylique et les formals le corps A est l'eau.

Les courbes de la figure 16 montrent qu'on obtient effectivement des droites. Si à l'aide de ces droites on calcule les chaleurs latentes de vaporisation on obtient des valeurs qui diffèrent des valeurs expérimentales de quelques dixièmes de cal./g. Donnons quelques exemples : pour l'isooctane à 30° l'expérience donne $L=68,3$ cal./g., le calcul $L=68,17$ cal./g. Pour le 2.2. diméthylbutane à 40° L expérimental est égal à 74,7 et le calcul donne 74,5. A 20° pour l'éther isopropylique les mesures nous ont fourni 74,7 cal./g., le calcul 75,6 cal./g., les chaleurs latentes de vaporisation à 30° des formals éthylique et méthylique sont respectivement 76,5 cal./g. et 88,8 cal./g., les valeurs calculées sont : 76,4 cal./g. et 89,4 cal./g.

MÉTHODE DE J. H. PERRY, DU PONT DE NEMOURS ET E. R. SMITH

[*Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 195]

Si T_S et T_Σ sont les températures pour lesquelles deux corps S et Σ ont des chaleurs latentes molaires de vaporisation égales on a entre ces deux températures une relation linéaire :

$$T_S = a + bT_\Sigma.$$

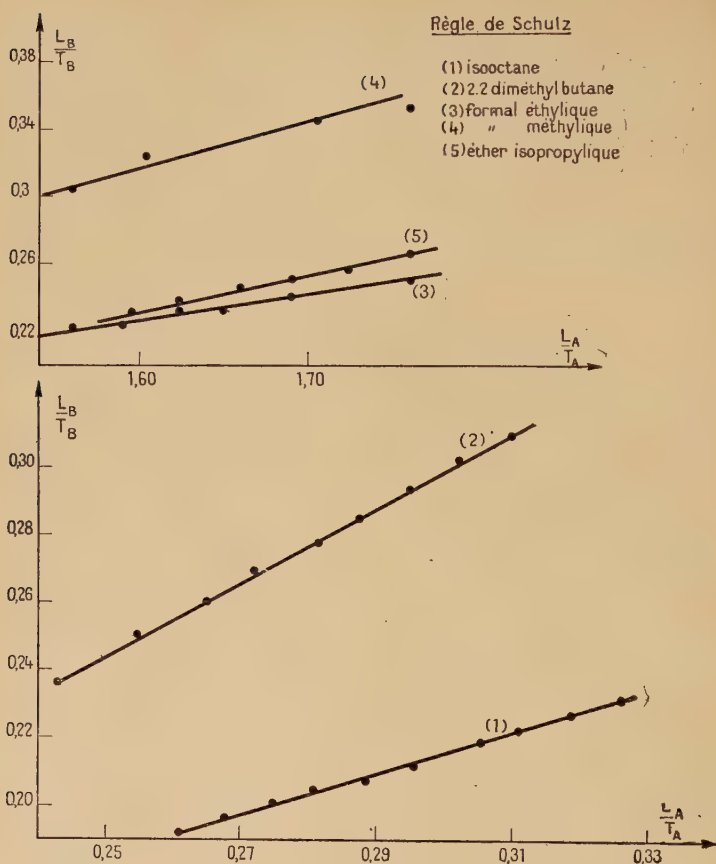


Fig. 16.

Les courbes donnant T_Σ en fonction de T_s sont des courbes très aplaties, qu'on peut assimiler à des droites (fig. 17).

L'utilisation de cette loi donne aussi de très bons résultats. Si on se sert des droites pour calculer les chaleurs latentes de vaporisation on obtient des valeurs qui diffèrent des valeurs expérimentales de quelques dixièmes de cal./g.

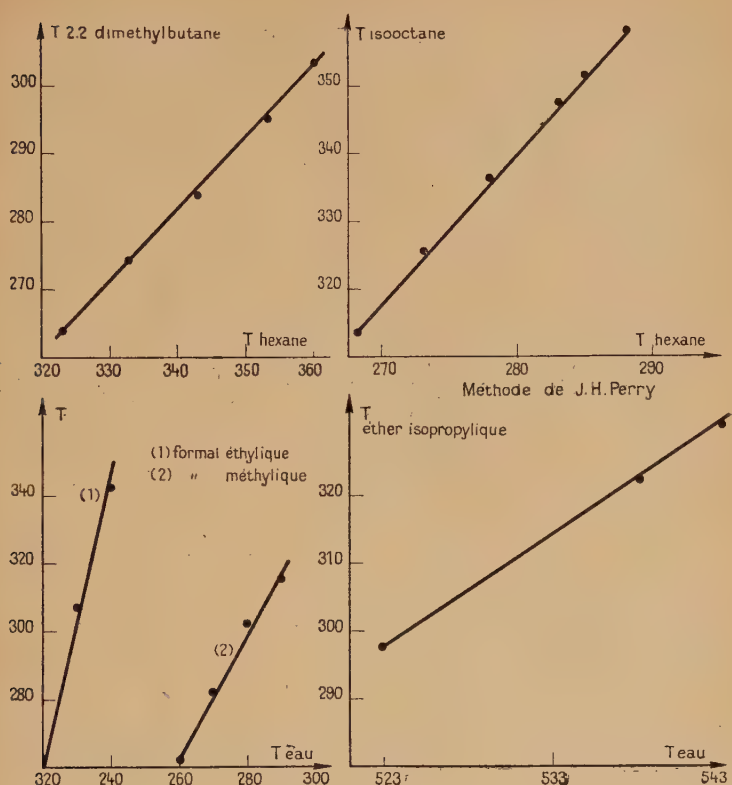


Fig. 17.

MÉTHODE DE J. B. MAXWELL

[*Ind. Eng. Chem.*, 1932, 503]

Le corps de référence choisi est encore l'hexane n pour les hydrocarbures et l'eau pour l'éther isopropylique.

Soit L_6 la chaleur latente molaire de vaporisation de l'hexane à la pression réduite π .

Si L_n est la chaleur latente molaire de vaporisation du carbure étudié prise à la même pression réduite, on a :

$$\frac{L_n}{L_6} = \frac{r}{a_n}$$

le coefficient r est peu différent de 1,
 a_n est le coefficient angulaire de la droite de Cox relative au carbure étudié et comparé à l'hexane.

Isooctane. — Le coefficient a_n pour l'isooctane est $\frac{5,75}{6}$.

Calculons à l'aide de cette formule quelques chaleurs latentes de vaporisation de l'isooctane.

L_6	p hexane	p isooctane	L_n calculé	L_n exp.	t° C isooctane
7 555,1 7 198,2	7,54 27,74	6,39 23,52	69,15 65,9	68,2 66,85	29,7 62,6

Le *néohexane* (2.2. diméthylbutane) comparé à l'hexane donne :

$$a_n = \frac{6,65}{6}.$$

L_6	p hexane	p néohexane	t néohexane	L néohexane	L exp.
7 671,2 7 318,6	4,54 18,58	4,55 18,63	— 17,2 11,6	80,47 76,77	83,3 79,1

Pour l'*éther isopropylique*, dont la pression critique est 2040 cm. Hg, le coefficient a_n a pour valeur : 1,3255, le corps de comparaison est l'eau dont la pression critique est 217,7 atm. (16545 cm. Hg).

Les valeurs de L obtenues sont :

Pression réduite	p éther	L eau	L éther calculé	t° C éther	L exp. éther
0,00649 0,01638	13,24 33,42	9 577,8 9 196,2	70,9 68	22,1 44,6	74,7 71,5

Formal méthylque (comparé à l'eau). — Le calcul de la pression critique nous a donné $P_c = 3357$ cm. Hg et a le coefficient de la droite de Cox (formal méthylque comparé à l'eau) égal à 1,4047.

t° C eau	Pression réduite	p formal méthyl.	LM eau	L calculé formal méthyl.	t° C	L. exp. formal méthyl.
110 140	0,00649 0,01638	21,79 54,99	9 577,8 9 196,2	89,7 86,2	10,7 33,3	93 88,3

Formal éthylque (comparé à l'eau). — On a $P_c = 2480$ cm. Hg et $a = 1,2346$.

Pression réduite	p formal éthyl.	LM eau	L calculé formal éthyl.	t° C	L. exp. formal éthyl.
0,00649 0,01638	22,32 53,5	9 577,8 9 196,2	74,6 71,6	52,7 77,1	75,8 73,8

Cette loi qui permet de calculer les chaleurs latentes de vaporisation simplement à partir de données sur les pressions de vapeur donne les chaleurs latentes à 3 ou 4 calories près.

EN RÉSUMÉ : la méthode de Watson donne les chaleurs latentes à 3 ou 4 cal./g. près, elle nécessite la connaissance des températures critiques des corps comparés, et la connaissance d'une chaleur latente de vaporisation à une température donnée pour le corps étudié.

La méthode de Schulz nous a donné les meilleurs résultats avec la méthode de J. H. Perry. Les chaleurs latentes sont obtenues à 2/10 ou 3/10 de cal./g. près.

Elle nécessite la connaissance de deux chaleurs latentes à deux températures données pour le corps étudié et les courbes de tensions de vapeur des deux corps comparés et $L = f(t)$ pour le corps de comparaison.

La méthode de J. H. Perry, E. I. du Pont de Nemours et E. R. Smith nécessite, elle aussi, la connaissance de deux chaleurs latentes de vaporisation pour le corps étudié et la courbe $L = f(t)$ pour le corps de référence.

Elle donne aussi de très bons résultats ; l'erreur absolue ne dépasse pas 2/10 à 3/10 de cal./g.

La méthode de J. B. Maxwell ne nécessite la connaissance d'aucune chaleur latente de vaporisation pour le corps étudié. Seul le coefficient angulaire de la droite de Cox est nécessaire. Elle demande donc la connaissance pour le carbure étudié de trois groupes de valeurs $p = f(t)$.

L'erreur ne dépasse pas 2 cal./g. dans le cas des carbures.

Pour l'éther isopropylique comparé à l'eau, ainsi que pour les formals comparés également à l'eau, les résultats sont à 3 ou 4 cal. près.

REMARQUONS à ce sujet que toutes ces lois ont été établies pour des hydrocarbures comparés à un hydrocarbure. Nous les avons appliquées à l'éther isopropylique et aux formals en les comparant à l'eau. Pour les trois premières lois (qui nécessitent toutes la connaissance d'au moins une chaleur latente de vaporisation du corps étudié) nous avons obtenu une précision identique qu'il s'agisse d'hydrocarbures ou de formal et d'éther. La dernière loi donne des résultats un peu moins bons pour l'éther et les formals que nous avons comparés à l'eau (corps ne présentant pas d'analogies chimiques avec les substances étudiées).

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de calculer les chaleurs latentes de vaporisation de diverses substances organiques pures liquides à diverses températures, à l'aide de la formule de Clapeyron :

$$L_T = \frac{T}{J} \frac{dp}{dt} (u' - u).$$

Pour les pressions, la précision était limitée par la lecture des températures. Pour des températures voisines de la température ambiante (0° à 40° env.) $\frac{dp}{dt}$ est suffisamment faible pour que les tensions puissent être données à 1/10 de millimètre de mercure près. A des températures plus élevées, la précision est moins bonne, les résultats sont cependant au moins au demi-millimètre de mercure près.

La méthode employée pour les densités de vapeur donnait des résultats à 1/100 près dans les conditions les moins favorables, c'est-à-dire aux basses températures.

Les résultats trouvés pour les densités de vapeur saturante sont supérieurs d'environ 3 à 5 o/o aux valeurs fournies par l'équation d'état des gaz parfaits.

Nous avons alors toutes les données nécessaires pour le *calcul des chaleurs latentes de vaporisation*. Nous avons donné les valeurs de L de 10° en 10° depuis 0° jusqu'au voisinage de la température d'ébullition normale. Pour cet intervalle de température et pour les corps que nous avons étudiés, les valeurs de L sont comprises entre 65 et 95 cal.-g./g.

A l'aide de nos résultats expérimentaux, nous avons vérifié un certain nombre de lois permettant d'obtenir par le calcul soit des tensions de vapeur saturante, soit des chaleurs latentes de vaporisation.

LIVRES NOUVEAUX

Substances Naturelles de Synthèse. — Préparations et Méthodes de Laboratoire. Volume I d'une Collection publiée sous la direction du Professeur L. VELLUZ, avec la collaboration de J. MATHIEU, A. PETIT et P. POIRIER. Préface du Professeur Ch. DUFRAISSE. Un vol., 141 pages, Masson et Cie, éditeurs, 120, Bd Saint-Germain, Paris.

On peut diviser l'évolution de la Chimie organique en trois grandes périodes. Dans la première, qui se confond avec celle pendant laquelle les lois chimiques fondamentales se sont élaborées, les chimistes ont étudié en outre principalement d'une manière fructueuse les substances naturelles.

Puis, pendant la deuxième moitié du xix^e siècle et au commencement du xx^e, sous l'influence de Berthelot, la notion de synthèse est apparue et ce fut l'époque de l'élaboration des grandes méthodes auxquelles ont contribué principalement Wurtz, Hofmann, Griess, Perkin, Friedel et Crafts, Cannizaro, Sandmeyer, Kolbe, Sabatier et Senderens, Grignard, etc...

Enfin, dans la troisième période, la Chimie organique s'est trouvée en quelque sorte renouvelée par l'étude de certaines substances naturelles que l'on s'est efforcé d'obtenir artificiellement par synthèse : il paraît inutile de préciser les succès spectaculaires de ces dernières années dans le domaine des vitamines, des hormones, des antibiotiques, etc...

C'est dire que la Collection publiée sous la direction du Professeur L. Velluz, *Substances Naturelles de Synthèse*, vient à son heure et doit être favorablement accueillie par tous les chimistes.

Dans sa préface, le Professeur Ch. Dufraisse loue l'heureuse conception qui a fixé l'esprit de l'ouvrage qui « s'adresse au lecteur plutôt par sa curiosité, à propos d'une technique, pour l'inciter à lire et à s'instruire ». Ainsi, la partie descriptive ne tient qu'une place relativement réduite à côté de renseignements de toute nature consacrés à des méthodes générales, aux réactifs et même à des sujets théoriques.

Le premier volume est consacré aux préparations de l'acide ascor-

bique, de l'adénine (et adénine marquée), de l'adénosine, du chloramphénicol, de l'esculoside, de la *dl*-histidine et du *l*-tryptophane.

Deux chapitres annexes concernent respectivement les réactions de cyclisation coumarinique et de cyclisation pyrimidique. De remarquables tableaux, munis de références bibliographiques, permettent au lecteur de se rendre facilement compte des différents types de schéma réactionnel.

Enfin, le point de vue pratique n'est pas négligé, puisqu'une note particulière est consacrée à la préparation des solvants purs, si utiles au laboratoire, ainsi qu'à la recherche de leurs principales impuretés et à une méthode de dosage des petites quantités d'eau selon Karl Fischer.

Pour réaliser cette entreprise le Professeur L. Velluz s'est adjoint une sérieuse équipe formée de MM. J. Mathieu, A. Petit et P. Poirier, auteurs, comme lui-même, de nombreuses publications originales bien connues des lecteurs de notre Bulletin.

La grande Maison d'édition Masson et Cie s'est chargée de la publication de l'ouvrage avec le soin et l'élégance de présentation qu'elle a su donner aux ouvrages de Chimie, ce qui rend la lecture particulièrement attrayante.

Un volume II est en préparation : il sera impatiemment attendu par tous ceux qui auront lu le volume I.

A. WILLEMART.

Substances Naturelles de Synthèse. — Préparations et Méthodes de Laboratoire. Volume II d'une Collection publiée sous la direction du Professeur L. VELLUZ, avec la collaboration de J. MATHIEU, A. PETIT et P. POIRIER. Préface du Professeur Ch. DUFRAISSE. Un vol., 138 pages, Masson et Cie, éditeurs, 120, Bd Saint-Germain, Paris.

On doit féliciter les Auteurs, ainsi que la Maison d'édition, de la rapidité de parution du volume II de la Collection *Substances Naturelles de Synthèse*.

Conçu dans le même esprit que le précédent, le volume II est consacré aux préparations de l'acide adénylique, de l'acide *dl*-aspartique, de la désoxycorticostérone, de la *dl*-lysine, de la *dl*-méthionine, de la progestérone, de la *l*-thréonine et de la *l*-thyroxine.

L'intérêt de ces Substances Naturelles est souvent considérable et leur Synthèse permet de les réaliser au stade industriel. C'est ainsi que la progestérone, dont la consommation annuelle mondiale exige plusieurs centaines de kilogrammes de produit pur, est préparée à partir du cholestérol par l'élégante synthèse de Butenandt. A propos de cette hormone, les Auteurs n'ont pas manqué d'indiquer, en notes,

sa préparation à partir de l'acide oxycholénique, du stigmastérol ou des sapogénines.

Un chapitre traite la réaction d'oxydation d'Oppenauer inspirée de la méthode de réduction par les alcoolates d'aluminium découverte simultanément en 1925 par Verley et Meerwein, puis généralisée en 1926 par Ponndorf. Cette remarquable méthode d'oxydation des alcools en aldéhyde ou en cétone a été très largement utilisée dans la chimie des stéroïdes.

Un autre chapitre est consacré au problème de la séparation des dérivés carbonylés au moyen soit de réactifs de précipitation (bisulfite, hydroxylamine, dérivés hydraziniques), soit de combinaisons hydrosolubles (réactif T ou réactif P de Girard et Sandulesco), ainsi d'ailleurs qu'à la séparation sélective (réactif N et réactif L utilisé par Velluz, Petit et Rousseau). Les trois modes de régénération, par hydrolyse acide, par déplacement ou par destruction du groupe azoté, sont envisagés, ainsi que les conditions expérimentales et les vitesses de formation.

En complément, deux notes pratiques donnent les préparations des réactifs du groupe carbonyle, et les traitements cétoniques (isolement et régénération dans certains cas particuliers).

En moins de 30 pages, les Auteurs ont réussi à donner une vue d'ensemble précise de la séparation fonctionnelle des dérivés carbonylés et d'en indiquer les principales sources bibliographiques.

Nul doute que le tome II des *Substances Naturelles de Synthèse* n'obtienne le même succès que le tome I.

On attend impatiemment le tome III.

A. W.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1303, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2378. — 7-1951.

ACTION DES DITHIOCARBAMATES SUR LES SELS D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM

Par M. MARCEL DELÉPINE

Au cours de mon travail sur les dithiocarbamates métalliques ⁽¹⁾ (appelés alors thiosulfocarbamates), j'avais indiqué que nombre de solutions de sels métalliques précipitaient par double décomposition avec les dithiocarbamates de sodium, ou d'amines, ou d'ammoniaque. J'avais ainsi isolé une dizaine de combinaisons dont le métal était le cobalt, le nickel, le fer III, le cuivre II, le zinc, le plomb, l'argent; et l'amine génératrice, une amine secondaire, une amine primaire ou l'ammoniaque; la variété des types préparés avait permis d'en dégager les caractères généraux.

Mais bien d'autres sels, ceux de :

Tl, Cd, Hg^{II}, Hg^I, Sn^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}, UO₂, Au^{III}, Sb^{III},
Bi, Gl, Al, Cr^{III}, Ce, Nd, Mo(O₃), V₂(O₅), Pt, Th,

avaient été essayés et il fut constaté qu'ils précipitaient également. Par contre, les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux et ceux de magnésium ne précipitaient pas. Je m'étais limité aux sels que j'avais sous la main.

L'impression générale dégagée de ces propriétés, c'est que les dithiocarbamates sont comme un reflet des sulfures. Ainsi, à des sulfures alcalins ou alcalino-terreux solubles correspondent des dithiocarbamates solubles; aux sulfures insolubles correspondent des dithiocarbamates insolubles. Toutefois, la nature organique des dithiocarbamates leur confère bien souvent une solubilité remarquable dans certains solvants organiques et un caractère de complexe interne extrêmement accentué. L'intensité de la couleur de certains est considérable; celle des dialcoyldithiocarbamates de cuivre, que j'ai signalée spécialement ⁽²⁾, est telle qu'on les utilise très fréquem-

⁽¹⁾ *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1907, 144, p. 1125; *Bull. Soc. Chim.*, 1908 (4), 3, 611, 641.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1908 (4), 3, 611, 652.

ment pour rechercher et même doser ce métal colorimétriquement; ou bien pour déceler le sulfure de carbone; ou encore, reconnaître un dithiocarbamate.

C'est le parallélisme des propriétés de précipitation des sulfures et des dithiocarbamates qui m'a engagé à compléter mon ancien travail par un coup d'œil sur les réactions comparées des dithiocarbamates vis-à-vis des sels d'aluminium, de gallium et d'indium. En 1908, je n'avais pas essayé les deux dernières catégories, faute d'en posséder. D'après les rapprochements évoqués ci-dessus, les sels d'aluminium ne devaient pas conduire facilement à des dithiocarbamates, puisque le sulfure d'aluminium est décomposé par l'eau; pour le gallium, le cas était douteux, puisque l'existence de son sulfure en milieu aqueux est controversée et ne semble possible que par entraînement ou combinaison avec un autre sulfure (voir à ce sujet, l'article *Gallium* du 1^{er} supplément du dictionnaire de Wurtz, p. 851, ou le *Traité de Chimie Minérale* de Pascal, t. 7, p. 448); pour l'indium, dont le sulfure existe en solution aqueuse, la formation de dithiocarbamates ne fait, *a priori*, pas de doute.

L'expérience a montré que s'il n'était pas possible d'obtenir des dithiocarbamates d'aluminium en milieu aqueux, il était facile d'avoir ceux de gallium et, naturellement, ceux d'indium. La non-existence du sulfure de gallium en milieu aqueux n'empêche donc pas la formation de dithiocarbamates, mais on verra que ceux-ci n'ont pas une stabilité bien grande.

Je n'aurais pu me livrer à ce travail si je n'avais trouvé au laboratoire de Chimie organique du Collège de France des sels de gallium (et d'indium) laissés par Jungfleisch qui, on le sait, fut associé aux recherches de Lecoq de Boisbaudran⁽³⁾.

Pour éviter les redites d'un exposé général, les réflexions suggérées par les observations seront exposées au fur et à mesure des expériences.

J'étudierai successivement les essais avec les sels d'aluminium, de gallium et d'indium; ils ne comportent pas tous les cas possibles, loin de là, mais ils seront suffisants pour établir qu'il y a bien, en passant des uns aux autres, une gradation qui se traduit ainsi:

Avec les sels d'aluminium, pas de dithiocarbamates, mais précipitation éventuelle de sel basique;

Avec les sels de gallium, des dithiocarbamates facilement hydrolysables;

⁽³⁾ Le gallium se trouvait dans un grand flacon étiqueté: Alun de gallium et d'ammonium. En réalité, ce flacon contenait un peu de cet alun souillé d'alun ordinaire, avec des proportions considérables de sulfate de zinc et d'ammonium SO_4Zn , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$. Des opérations appropriées (exécutées surtout par E. Emmanuel Suau) ont fourni de beaux cristaux octaédriques d'alun de gallium, avec toutefois une forte dose d'alun ordinaire d'aluminium isomorphe (10 à 40 o/o, suivant les lots), avec des traces d'alun de fer. Ceci en a compliqué l'utilisation, mais a suscité des méthodes de séparation indiquées dans ce mémoire.

Avec le chlorure d'indium, des dithiocarbamates relativement stables.

Dans les deux derniers cas, on observe enfin des différences considérables, surtout qu'il s'agit de dithiocarbamates dérivés d'amines secondaires ou primaires, ou de l'ammoniaque.

SELS D'ALUMINIUM

Action des dithiocarbamates dialcoylés. — J'avais supposé dans le travail rappelé au début que le précipité formé par un dialcoyldithiocarbamate dans les sels d'aluminium, de chrome ou de glucinium était un hydroxyde plutôt qu'un dithiocarbamate (1). En réalité, le précipité qui n'est pas toujours instantané est un sel basique dont la proportion augmente pendant plusieurs heures jusqu'à élimination totale de l'aluminium. Ainsi, avec l'alun ordinaire de potassium et le diméthyldithiocarbamate de diméthylammonium le précipité avait la composition empirique : 2SO_3 , $5\text{O}_3\text{Al}_2$, $18(\text{OH})_2$ (Tr. o/o : SO_3 , 15,8 ; O_3Al_2 , 51,8, au lieu de SO_3 , 16,1 ; O_3Al_2 , 51,3). Ici, le dithiocarbamate se comporte comme un carbonate alcalin, comme le carbonate d'ammonium.

La présence de dithiocarbamate n'empêche pas la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque. Ainsi, de l'alun d'ammoniaque a fourni en présence de son poids de diéthyldithiocarbamate et d'ammoniaque un précipité qui, calciné, a donné une quantité d'alumine anhydre de 11,3 o/o alors que le nombre théorique est de 11,25.

L'eau paraissant jouer un rôle dans la précipitation du sel basique cité plus haut, j'avais pensé que si l'on opérait en milieu anhydre on arriverait au dithiocarbamate. A cet effet, j'ai fait réagir le diéthyldithiocarbamate de diéthylammonium en solution acétonique (3 g. de diéthylamine, 1,90 g. de sulfure de carbone, soit un léger excès, en 20 cm³ d'acétone) sur une solution acétonique de chlorure d'aluminium anhydre (1 g. en 25 cm³ d'acétone). Il s'est fait un fort précipité partiellement soluble dans le chloroforme; la partie soluble était du chlorhydrate de diéthylamine; la partie insoluble, un chlorure basique d'aluminium ayant la composition $\text{Cl}_3\text{Al}, 4(\text{OH})_3\text{Al}, 10\text{OH}_2$ (Tr. o/o : Cl, 17,4 ; Al, 21,7 au lieu de Cl, 17,04 ; Al, 21,6). On n'arrive donc pas au résultat désiré; il est probable que le peu d'eau apportée par l'acétone ou résultant de sa déshydratation par le chlorure d'aluminium suffit pour détruire le dithiocarbamate, s'il s'en forme. Pour l'expérience ci-dessus, il suffit que les 45 cm³ d'acétone utilisée aient fourni 0,40 g. d'eau pour permettre la formation du précipité récolté.

Dithiocarbamate monoalcoylé ou simple. — La précipitation de l'alun d'aluminium et d'ammonium (ou de potassium) n'a pas lieu avec le méthyldithiocarbamate de méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}.\text{CS}_2.\text{NH}_2\text{CH}_3$, ni avec le dithiocarbamate simple $\text{NH}_2.\text{CS}_2.\text{NH}_4$, à froid, au cours de

plusieurs heures; mais si l'on chauffe, il y a rapidement un trouble, puis une précipitation.

En présence d'oxalate d'ammonium (ou de potassium) il n'y a de précipitation en aucun cas; il suffit d'en ajouter un poids égal à celui de l'alun. Naturellement, l'aluminotrioxalate de potassium ou d'ammonium ne précipite pas.

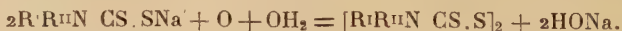
Ces expériences signifient que le complexe alumino-oxalique l'emporte sur les dithiocarbamates éventuels d'aluminium. Elles ont suggéré l'emploi d'oxalate pour empêcher la précipitation de l'aluminium lors de l'emploi de l'alun de gallium chargé d'alun ordinaire dont il a été question plus haut.

COMPLEXES DE GALLIUM

1. *Dithiocarbamates issus d'amines secondaires.* — Le dialcoyldithiocarbamate qui a le plus servi est le dérivé de la diéthylamine, soit sous forme de sel de sodium, $(C_2H_5)_2N.CS.SNa$, soit sous forme de sel de diéthylammonium $(C_2H_5)_2N.CS.S.NH_2(C_2H_5)_2$.

Il se trouve que les dithiocarbamates dérivés d'amines secondaires sont des réactifs très sensibles des sels de gallium. Des solutions à 1 : 100 000 d'alun, soit 1 : 700 000 de gallium se troublent nettement par addition de quelques gouttes d'une solution de diéthylthiocarbamate de sodium; l'opacité est visible sur une épaisseur de quelques centimètres.

Il arrive que la solution reste claire; une goutte d'acide acétique amène le trouble; on s'explique ce phénomène en ce sens que la solution du dithiocarbamate, si elle n'est pas récente, a pu devenir alcaline par action de l'oxygène de l'air :



Je crois même que la sensibilité dépasse la valeur donnée plus haut. Ainsi, en opérant autrement, on observe un trouble net si dans 200 cm³ de diéthylthiocarbamate de sodium à 1 : 200, additionnés de 2 gouttes d'acide acétique, on ajoute 0,2 cm³ d'une solution d'alun à 5 g. par litre, ce qui fait 1 mg. d'alun dans 200 cm³, ou 1 : 200 000.

La galloxalate de potassium $Ga(C_2O_4)_3K_3 + 3OH_2$ donne aussi un louche à la dilution 1 : 100 000 dans les mêmes conditions.

On peut, en somme, compter que des solutions contenant un millionième de gallium se troublent avec les dithiocarbamates dérivés d'amines secondaires (*), la réaction est ainsi plus sensible que celle

(*) Dans une étude sur l'utilisation du diéthylthiocarbamate de sodium récemment arrivée à ma connaissance, Tchernikov et Dobkina (*Zavods Lab. S. S. S. R.*, 1949 15, p. 1143-1149) signalent la précipitation du gallium et de l'indium, ainsi que son extraction par l'éther acétique. Par exemple, sur 120 γ de Ga en 20 cm³ on en extrait 100 à pH = 3, et sur 200 γ d'indium en 20 cm³, on en extrait 180; etc...

du ferrocyanure dans les conditions indiquées. En outre, les expériences précédentes nous apprennent qu'on peut tolérer un peu d'acide acétique et opérer en présence d'oxalate.

Voici les variantes des préparations en prenant pour type le diéthyl-dithiocarbamate de gallium, en n'oubliant pas que l'alun de départ contenait d'assez notables proportions d'alun d'aluminium et un peu d'alun de fer.

A. — Si on verse dans une solution d'alun de gallium (à 1 : 10-1 : 20) une solution de dithiocarbamate dérivé d'une amine secondaire (à 1/10-1/20), il se forme un précipité d'abord laiteux, puis caillé, très volumineux, assez facile à essorer, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther; on le sèche ensuite dans le vide au-dessus d'acide sulfurique. Dans ces conditions, s'il y a de l'aluminium, le précipité est souillé de sulfate basique de ce métal; en le traitant par le chloroforme, seul le dithiocarbamate de gallium passe en solution; celle-ci évaporée abandonne le complexe de gallium. Il vaut mieux additionner la solution chloroformique de son volume d'alcool à 96°; le dithiocarbamate se sépare cristallisé.

S'il y avait du fer (des millièmes suffisent), les cristaux sont teints en gris, au lieu d'être incolores; la solution chloroformique est elle-même teintée en jaunâtre.

B. — Puisque l'alun d'aluminium ne précipite pas en présence d'oxalate, il suffit d'opérer en présence d'un poids égal (ou même la moitié) d'oxalate de potassium ou d'ammonium pour avoir un précipité totalement soluble dans le chloroforme. La précipitation est un peu moins complète que sans oxalate et laisse des traces de gallium qu'on peut caractériser de la façon suivante: on concentre les eaux-mères en présence de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique de façon à détruire l'acide oxalique; on dilue pour bien dissoudre le tout en chauffant; on traite la solution par de l'ammoniaque et chauffe jusqu'à expulsion parfaite de celle-ci; on obtient un précipité d'alumine contenant le peu de gallium resté en solution. Ce précipité redissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique au tiers donne la réaction du gallium au ferrocyanure si on est parti, par exemple, de 5 g. d'alun.

Le dithiocarbamate est coloré s'il y a du fer. En n'employant d'abord que le vingtième de la solution de dithiocarbamate jugée nécessaire, le premier précipité partiel est fortement coloré; la précipitation subséquente donne un produit blanc, mais pas toujours parfaitement blanc.

C. — Un troisième moyen consiste à faire une première précipitation en milieu ammoniacal, puis à neutraliser la solution filtrée par l'acide acétique.

Voici un mode opératoire: 5 g. d'alun mixte en 100 cm³ d'eau sont additionnés d'autant de diéthyl-dithiocarbamate de sodium en 100 cm³

d'eau, puis de 10 cm³ d'ammoniaque (10 N environ); le précipité se redissout en majeure partie, sauf l'alumine, laquelle reste précipitée avec le diéthylthiocarbamate de fer qui la colore assez fortement en gris violacé sale. On essore; le liquide filtré, additionné d'acide acétique jusqu'à neutralisation au tournesol (ordre de 6 cm³), dépose un complexe tout à fait blanc, donnant une solution chloroformique incolore. C'est évidemment le procédé le meilleur. Le précipité aluminique contient un peu de gallium qu'il sera loisible de récupérer.

Dans la série des amines secondaires, j'ai préparé les complexes dithiocarbamiques suivants :

Diméthyl	Diéthyl	Dipropyl
Dibutyl	Pipéridyl	Ethylphényl,

Avant d'aller plus loin, donnons-en quelques caractères. Ce sont des corps incolores, bien cristallisés, pratiquement insolubles dans l'eau; solubles à des degrés divers dans les solvants organiques, d'autant mieux que l'amine génératrice est plus carbonée. Voici quelques solubilités approchées du diéthylthiocarbamate pour 100 g. de solvant vers 18° :

Benzène, 5 g. Chloroforme, 2 g. Sulfure de carbone, 1,90 g. Acétone, 0,75 g. Pyridine, environ 10 g. Alcool méthylique, éther, éther de pétrole : solubilité nulle ou presque.

A chaud, les solubilités sont notablement plus fortes et dans les solvants non hydroxylés, la combinaison se sépare cristallisée lors du refroidissement.

Par comparaison, on constate que le diméthylthiocarbamate se dissout sensiblement moins bien que le diéthyl-, tandis que le dipropyl- et le dibutyl- se dissolvent beaucoup mieux; ainsi, la solubilité du dipropyl- dans l'acétone a été trouvée de 8,3 g. 0/0 au lieu de 0,75 g. pour le diéthyl-; ce dipropyl- se dissout instantanément dans le double de son poids de benzène, de chloroforme ou de sulfure de carbone et devient nettement soluble dans l'éther.

Les solutions benzéniques, chloroformiques, sulfocarboniques, acétoniques, un peu concentrées, des dérivés diéthylique, dipropylique, dibutylique, précipitent par l'alcool; elles ne précipitent pas toujours par l'éther, si l'amine est d'un poids moléculaire un peu élevé. Ces faits furent mis à profit en quelques cas : on précipite les complexes en ajoutant de l'alcool à leur solution chloroformique.

Dans un autre sens, avec un solvant miscible à l'eau comme l'acétone, l'addition d'eau à froid à une solution acétonique du complexe le fait séparer cristallisé; ou encore, lors de la préparation, si l'on a ajouté un peu d'acétone (1/20-1/10) à la solution d'alun de gallium, le précipité se sépare cristallin et devient très facile à essorer, etc.

COMBINAISON AVEC LES SOLVANTS. — A) *Chloroforme*. — Dans mon ancien travail sur les dithiocarbamates métalliques, j'avais noté quelques combinaisons avec les solvants (acétone, chloroforme). J'ai retrouvé cette propriété dans les complexes du gallium. On pourrait sans doute l'étendre si on la cherchait systématiquement, ce que je n'ai pas fait. Voici toutefois quelques observations :

Lorsqu'on laisse évaporer doucement la solution chloroformique du diéthylldithiocarbamate de gallium, on voit apparaître à un moment donné de grands cristaux transparents ; si on les sépare, ils s'opacifient, signe qu'ils contenaient du chloroforme. En fait, de beaux cristaux limpides, vivement essuyés avec du papier à filtre, ont perdu 31,8 o/o de leur poids en 24 heures, alors que le calcul pour : $[(C_2H_5)_2N.CS_2]_3Ga + 2CHCl_3$ exige 31,75.

La propension de ces complexes à fixer le chloroforme est remarquable. Le diméthyl-, le diéthyl-, placés à la température ordinaire dans un espace clos au-dessus de chloroforme liquide en ont absorbé exactement 2 molécules, savoir 55,4 o/o de leur poids pour le diméthyl- et 46,6 o/o pour le diéthyl- au lieu de respectivement 55,7 et 46,5 calculé. De même pour le phényléthyl-. En 24 heures, le pipéridyl- absorbe également 2 molécules, mais si l'on attend, la fixation va plus loin.

Avec le dipropyl- et le dibutyl- l'attraction est telle que les cristaux se liquéfient en absorbant respectivement jusqu'à 5,5 et 5,7 fois leur poids de chloroforme, ce qui correspond à 27 et 32 molécules de solvant.

Après quelques jours d'exposition à l'air, tous ces corps, restés solides ou liquéfiés, reviennent exactement au poids primitif.

Il doit y avoir peu d'exemples de telles liquescences par absorption de vapeurs organiques.

B) *Benzène*. — Quelques essais ont été exécutés avec les vapeurs de benzène. Les résultats sont variés. Le diéthyl- n'a pas changé, tandis que le dipropyl- s'est liquéfié en absorbant plus que le double de son poids de benzène (environ 10 mol.). Le dibutyl- n'en a absorbé qu'environ 1,6 mol.

Les vapeurs d'acétone ne se fixent pas.

Action de l'eau. — A froid, les dialcoyldithiocarbamates sont stables, en présence de l'eau, puisque leur préparation s'effectue dans ce véhicule ; mais il n'en est plus de même à chaud. Par exemple, si l'on fait bouillir du diéthylldithiocarbamate de gallium dans l'eau (légèrement alcoolisée pour permettre le mouillage), il distille de l'acide diéthylldithiocarbamique (ou, plus exactement sans doute, il distille du sulfure de carbone et de la diéthylamine qui se recombinaient pour former le sel de diéthylamine) et il reste de l'oxyde.

Si l'on prend une solution acétonique à 2 o/o (faite à chaud) et si

on ajoute un dixième de son volume d'eau en maintenant la température vers 60°, le liquide, d'abord limpide, se trouble bientôt par la formation d'hydroxyde de gallium.

De même, pour la solution pyridique additionnée d'eau. Une solution chloroformique additionnée d'alcool à 96° chauffée sur un bain-marie se trouble par formation progressive d'hydroxyde; *a fortiori*, si l'on fait bouillir une suspension dans ce même alcool, etc.

Action des acides. — Les acides, même faibles comme l'acide acétique, déplacent l'acide dialcoyldithiocarbamique, à chaud, puis le décomposent en sulfure de carbone et sel d'amine. Un cas intéressant est celui où l'on emploie de l'acide oxalique. On arrive au gallotrioxalate de l'amine du complexe. Pour faire l'expérience on met en présence dans de l'eau alcoolisée (pour le mouillage) les quantités théoriques prévues par une équation telle que la suivante :



On concentre jusqu'à cristallisation. Dans le cas formulé, le gallotrioxalate de diéthylamine a fourni 16,9 o/o de O_3Ga_2 au lieu de 16,87 théorique.

Point de fusion. — Quelques-uns ont des points de fusion bien nets : le dipropyl- à 174°, le dibutyl- à 146°, l'éthylphényl- à 253°. Les autres se décomposent fortement au chauffage, sans fondre.

A 100°, ces complexes d'amines secondaires ne changent pas de poids.

Analyse. — La calcination directe produit une forte carbonisation, et par oxydation forme sans doute du sulfate plus ou moins difficile à décomposer jusqu'à l'oxyde. Le mieux est de prendre 0,20 à 0,40 g. de dithiocarbamate dans un creuset, de le mouiller avec un peu d'alcool, d'ajouter 0,3-0,4 cm³ d'acide acétique et 1 cm³ d'eau, puis de chauffer au bain-marie à sec. L'acide acétique décompose le complexe en acétate de gallium et acétate d'amine avec expulsion du sulfure de carbone. On calcine ensuite; il se produit encore un assez fort noircissement; un chauffage suffisamment prolongé conduit à l'oxyde O_3Ga_2 bien blanc. On procède de même avec les autres dithiocarbamates monoalcoylés ou simples.

On peut opérer autrement : décomposer le dithiocarbamate, mouillé avec de l'alcool par l'acide chlorhydrique au bain-marie; additionner le liquide d'ammoniaque, faire bouillir jusqu'à expulsion parfaite de l'ammoniaque (la réaction devient même acide au tournesol); recueillir l'hydroxyde de gallium et le calciner. 0,5000 g. de diéthyl-dithiocarbamate traités ainsi ont donné 0,0920 g. de O_3Ga_2 , soit 18,4 o/o au lieu de 18,24 calculé.

COMPLEXES PRÉPARÉS

Diméthyl $[(CH_3)_2N.CS_2]_3Ga$, soit $C_9H_{18}N_3S_6Ga$. — Obtenu en présence d'acétone (1/3 du vol. des réactifs), il est directement cristallisé. Redissous dans 30 fois son poids de chloroforme, il s'en sépare par addition progressive d'alcool absolu en petites lames allongées, coupées très obliquement. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 22,1, au lieu de 21,8 calc.

Diéthyl $[(C_2H_5)_2N.CS_2]_3Ga$, soit $C_{15}H_{30}N_3S_6Ga$. — Petites aiguilles à 4 pans coupés obliquement ou cristaux courts. *Anal.* : Tr. o/o, O_3Ga_2 , 18,3, au lieu de 18,24 calc. Pour les solubilités, se reporter plus haut.

n-Dipropyl $[(C_3H_7)_2N.CS_2]_3Ga$, soit $C_{21}H_{42}N_3S_6Ga$. — On a vu combien les solubilités étaient augmentées par rapport à celles des précédents complexes. Le précipité obtenu par double décomposition peut ainsi être dissous aisément dans 3 fois son poids de chloroforme; après addition progressive de quelques volumes d'alcool absolu, le complexe se sépare en cristaux lamellaires très brillants, argentins, F. 174°. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 16,00, au lieu de 15,7 calc.

n-Dibutyl $[(C_4H_9)_2N.CS_2]_3Ga$, soit $C_{27}H_{54}N_3S_6Ga$. — Comme le précédent, il se présente en paillettes brillantes, dont la solubilité dans les solvants organiques est encore accrue. F. 146°. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 13,3 au lieu de 13,7.

Ethyl-phényl $[(C_6H_5)(C_2H_5)N.CS_2]_3Ga$, soit $C_{27}H_{30}N_3S_6Ga$. — Préparé à partir de l'éthyl-phényldithiocarbamate d'ammonium et précipité de sa solution chloroformique par l'alcool absolu, il se sépare en parallélipèdes assez courts, obliques, F. 253°. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 14,4 au lieu de 14,24 calc.

Pipéridyl $(C_5H_{10}N.CS_2)_3Ga$, soit $C_{18}H_{30}N_3S_6Ga$. — La solution du précipité dans 20 p. de chloroforme, additionnée d'alcool absolu donne des aiguilles plates, assez peu solubles dans CS_2 (ordre de 1 o/o) et dans le benzène, encore bien moins dans l'alcool, l'acétone et l'éther, ne fondant pas encore à 300°. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 16,9 au lieu de 17,04 calc.

DITHIOCARBAMATE ISSU D'AMINE PRIMAIRE

Dérivé méthylé $[(CH_3)NH.CS_2]_3Ga$, soit $C_6H_{12}N_3S_6Ga$. — Il a été préparé avec le méthyldithiocarbamate de méthylamine et l'alun de gallium en ajoutant 1/20 d'acétone. La précipitation n'est pas immédiate, en vertu de la solubilité dans l'eau acétonique; mais on a l'avantage d'avoir d'emblée un produit cristallisé qui se présente en petites aiguilles ou en cristaux maclés à angle droit, avec dentelures elles-mêmes à angle droit (comme du chlorhydrate d'ammoniaque).

Même si l'alun est souillé d'alun d'aluminium le complexe de gallium reste pur, l'alun d'aluminium ne précipitant qu'au bout d'un temps appréciable. On a indiqué plus haut que la double décomposition n'avait pas lieu avec le galloxalate.

Ce complexe est assez soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool et l'éther. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 24,5 au lieu de 24,16 calc.

Contrairement aux dérivés d'amines secondaires, il se décompose profondément à l'étuve à 100°, perdant jusqu'à 53 o/o de son poids en deux heures. Une décomposition selon l'équation :



exigerait une perte de 56 o/o pour le départ du sénévol ; je n'ai pas vérifié la nature des produits disparus ; je puis seulement dire que le résidu dégage de l'hydrogène sulfuré en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique.

La solution acétonique peut supporter l'addition d'un peu d'eau ; une addition lente, plus copieuse, provoque un trouble laiteux qui s'organise rapidement en les cristaux maclés mentionnés plus haut. Si on chauffe, la solution se décompose très rapidement avec formation d'hydrate de gallium.

Ce complexe absorbe le chloroforme et en prend jusqu'à 6 fois son poids à la température ordinaire, en se liquéfiant, soit près de 20 mol. ; après exposition à l'air le poids initial est retrouvé.

DITHIOCARBAMATE SIMPLE $(NH_2.CS_2)_3Ga$, soit $C_3H_6N_3S_6Ga$. — On a vu qu'il ne se formait pas en partant du galloxalate ; au contraire, un précipité à partir de l'alun de gallium se redissout si on ajoute de l'oxalate de potassium ; la solution précipite ensuite si on ajoute du diéthyl-dithiocarbamate de sodium.

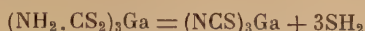
Cela traduit une gradation dans l'état de complexité de ces substances : le diéthyl- l'emporte sur l'oxalate qui l'emporte à son tour sur le monométhyl- et le dérivé non substitué.

Pour préparer le dithiocarbamate de gallium on est parti du dithiocarbamate d'ammonium (2 g. en 20 cm³ d'eau) et d'alun de gallium et d'ammonium (2,50 g. en 40 cm³). Il se fait un précipité immédiat, qu'on essore et sèche dans le vide. L'alun d'aluminium ne précipite qu'après plusieurs heures.

Le dithiocarbamate de gallium est peu soluble dans le chloroforme, l'éther, les alcools méthylique et éthylique, bien plus dans l'acétone. La solution acétonique anhydre faite à chaud l'abandonne en cristaux plumeux à fibres inclinées à 45° ou perpendiculaires, ressemblant au chlorhydrate d'ammoniaque. *Anal.* : Tr. o/o : O_3Ga_2 , 27,4 au lieu de 27,1 calc.

Chauffé à 100°, ce complexe se décompose profondément en dégageant de l'hydrogène sulfuré, avec une perte de poids importante, de

l'ordre de 33 o/o ; le résidu présente les réactions d'un sulfocyanure. Une décomposition telle que :



exigerait une perte de poids de 29,5 o/o.

Cette décomposition a lieu même à la température ordinaire. Les flacons où on conserve le sel sentent rapidement l'hydrogène sulfuré ; sur un échantillon préparé depuis trois ans les parties supérieures n'étaient plus solubles entièrement dans l'acétone. L'analyse reflète cette décomposition : la perte de poids à 100° n'est plus que de 21,2 o/o, tandis que la teneur en oxyde de gallium passe de 27,1 à 34 o/o ; les fractions du fond du flacon étaient bien moins décomposées.

La solution acétonique non saturée supporte l'addition d'un peu d'eau sans précipiter ; une addition plus copieuse détermine une opalescence, puis une cristallisation en aiguilles pennées. Si on chauffe la solution hydroacétonique (ou même une solution éthylo-acétonique), on fait apparaître un trouble d'hydroxyde de gallium.

L'acide oxalique, employé comme il a été dit pour le diéthyl-dithiocarbamate conduit aisément au galloxalate d'ammonium. C'est un moyen de préparer ce composé.

COMPLEXES D'INDIUM

Il n'a été préparé que trois complexes, en raison de la petite quantité de sels d'indium que je possédais : du diéthyl-dithiocarbamate, du méthyl-dithiocarbamate et du dithiocarbamate simple.

Leur stabilité plus grande que celle des complexes de gallium peut se déduire du fait qu'à 100°, même s'il s'agit de $(\text{NH}_2.\text{CS}_2)_3\text{In}$, le poids ne change pas sensiblement.

Alors que les solutions de diéthyl-dithiocarbamates de gallium additionnées d'alcool aqueux se décomposent rapidement au bain-marie avec production d'hydroxyde de gallium, on peut chauffer assez longtemps celle du sel correspondant d'indium sans décomposition. Dans le cas d'une solution hydroacétonique, une partie de l'acétone ayant disparu, le complexe s'est séparé bien cristallisé (en cristaux monocliniques, à bases losangiques) lors du refroidissement.

Il n'en est pas de même toutefois des deux autres : le méthyl- et le simple. Tout d'abord, si on les chauffe au-dessus de 100°, à 150°-200° pendant une heure, ils s'altèrent profondément.

$(\text{CH}_3\text{NH}.\text{CS}_2)_3\text{In}$ a perdu 56 o/o de son poids en se transformant en une poudre ocracée (dégageant SH_2 par dissolution dans l'acide chlorhydrique).

$(\text{NH}_2.\text{CS}_2)_3\text{In}$ a perdu 46 o/o en se transformant en une poudre rouge-orangé ; un lavage à l'eau donne une solution très partielle

ayant les réactions d'un sulfocyanure ; l'acide chlorhydrique la dissout avec dégagement de SH_2 . S'il s'agit des solutions hydroacétoniques, leur chauffage au bain-marie fait apparaître des précipités jaune-orangé (sans doute du sulfure).

La stabilité de quelques sels d'indium au point de vue d'échanges avec l'indium radioactif a été examinée, par K. L. Knox et J. W. T. Spinks ⁽⁵⁾. Il est mentionné que l'échange est très faible avec divers sels, parmi lesquels figure un dithiocarbamate.

Cette stabilité est toutefois bien relative. Une solution hydroacétonique de diéthylldithiocarbamate d'indium additionnée d'un sel de cuivre donne aussitôt le complexe de cuivre, ce métal ayant remplacé l'indium complètement ; en ajoutant davantage d'eau on peut extraire le complexe de cuivre avec de l'éther, du benzène, du chloroforme, etc... qui se teintent profondément en jaune-brun.

Inutile d'ajouter qu'avec le complexe de gallium il en est de même.

Points de fusion. — Le diéthyl fond vers 250° au bloc, sans se décomposer. Les deux autres s'altèrent comme il a été dit plus haut.

Combinaison avec les solvants. — Comme les complexes de gallium, le diéthylldithiocarbamate d'indium exposé aux vapeurs de chloroforme en fixe des quantités considérables, le double de son poids, soit plus de 9 molécules ; exposé à l'air, le complexe solvaté revient à son poids initial.

Le méthylldithiocarbamate et le dithiocarbamate simple n'ont pas changé de poids.

Diéthylldithiocarbamate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{CS}_2]_3\text{In}$, soit $\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{S}_6\text{In}$. — Le chlorure d'indium additionné de chlorure de potassium (pour supprimer son hydrolyse possible) est mis en solution à 1 o/o ; on ajoute un excès sensible de diéthylldithiocarbamate de sodium à 20 o/o ; il se fait un précipité immédiat, complètement soluble dans le chloroforme. L'addition d'alcool absolu à la solution chloroformique provoque une séparation de cristaux losangiques ; on peut aussi dissoudre le précipité dans l'acétone à chaud ; par refroidissement, il cristallise.

Anal. : Tr. o/o : O_3In_2 25,6 au lieu de 24,9 calc.

Méthylldithiocarbamate $[\text{CH}_3.\text{NH}.\text{CS}_2]_3\text{In}$, soit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}_6\text{In}$. — Préparé comme le précédent ; on le dissout facilement dans 10 p. d'acétone, d'où l'éther de pétrole le sépare en cristaux (mono-cliniques) losangiques. Tr. o/o : O_3In_2 , 32,0, au lieu de 32,3 calc.

Dithiocarbamate $(\text{NH}_2.\text{CS}_2)_3\text{In}$, soit $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_6\text{In}$. — En ajoutant de l'acétone aux liqueurs précipitantes, on le récolte immédiatement cristallisé en petites aiguilles à penes inclinées. Tr. o/o : O_3In_2 , 35,5, chiffres théoriques.

⁽⁵⁾ *Canad. Chem.*, 1946, 30, 85-88 ; d'après *Chem. Abstr.* (anglais), 1947, A I, 83.

ACTION DU XANTHATE DE POTASSIUM SUR LES SELS D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM

Par MARCEL DELÉPINE

A titre de complément aux recherches précédentes, j'ai essayé des doubles décompositions avec le xanthate de potassium au lieu des dithiocarbamates. Comme il fallait s'y attendre, les stabilités des corps obtenus sont parallèles à celles des dithiocarbamates, mais avec un amoindrissement notable.

Les réactions des sels métalliques avec l'éthylxanthate de potassium ont été étudiées systématiquement en vue de l'analyse par R. Wenger, R. Duckret et E. Ankadji (¹). On relève dans ces publications que l'aluminium et le gallium, pour des *pH* déterminés, ne font pas partie des éléments précipitables.

Dans les expériences qui suivent on s'est servi de solutions d'alun de gallium à 1/10 au *pH* voisin de 3 (pour une préparation fraîche), et d'une solution de xanthate à 1/25 au *pH* de 9,8. Après la double décomposition, le liquide surnageant était sensiblement neutre au tournesol ; le xanthate réagit partiellement comme un sel d'acide faible, ce qui amène sans doute le mélange à un *pH* tel, qu'à côté d'une précipitation d'hydroxyde, la double décomposition normale a lieu, puisqu'on peut isoler le xanthate de gallium.

ALUMINIUM. — La solution de xanthate de potassium versée dans une solution d'alun d'aluminium et de potassium ne réagit pas instantanément ; au bout d'une dizaine de minutes apparaît un trouble qui s'accroît et se transforme en un précipité grenu qui est un sulfate basique. Après 24 heures, le liquide surnageant est privé d'aluminium. A chaud, la précipitation est presque instantanée.

En présence d'oxalate il n'y a pas de précipitation.

GALLIUM. — *Ethylxanthate* ($C_2H_5O.CS_2$)₃Ga, soit $C_9H_{15}O_3S_6Ga$. — La précipitation n'a pas lieu avec le galloxyalate de potassium ; bien

(¹) *Helv. Chim. Acta*, 1945, 28, p. 1316 et 1592.

Ann. de Chim., 12^e série, t. 6 (Septembre-Octobre 1951).

plus, si on a précipité l'alun de gallium et d'ammonium avec du xanthate et si on ajoute aussitôt de l'oxalate d'ammonium, le précipité initial disparaît. On doit donc recourir à l'alun de gallium ammoniacal ou potassique.

La solution d'alun en 25 p. d'eau est précipitée par une solution de xanthate (au dixième) en léger excès. Le précipité n'apparaît qu'après l'addition d'une partie du xanthate; ensuite, il s'accroît notablement; on l'essore rapidement et on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. On le reprend par 15 parties de chloroforme; il ne se dissout pas entièrement, en vertu d'une hydrolyse partielle ou mieux parce qu'il s'est formé directement de l'hydroxyde de gallium lors de l'addition du xanthate. On filtre la solution chloroformique et on l'additionne de 2 volumes d'alcool méthylique; il se sépare des cristaux grenus, très nets, tabulaires, en losanges tricliniques; on en obtient relativement peu. Il vaut mieux sécher la solution chloroformique et la laisser s'évaporer à froid. Si on ajoute un cinquième d'acétone aux solutions réagissantes, le précipité est cristallin et facile à essorer.

Si on sèche trop lentement le précipité initial, il subit une transformation très avancée en hydroxyde de gallium.

L'éthylxanthate de gallium est incolore, bien cristallisé, bien soluble dans le chloroforme, l'acétone, le benzène, le sulfure de carbone, l'éther, peu soluble dans l'alcool absolu et l'éther de pétrole.

Il fond à 99° , sur le bloc, en se décomposant rapidement. A l'étuve à 100° , il perd considérablement de son poids avec dégagement de vapeurs malodorantes.

Analyse. Précipité par l'alcool, tr. o/o : O_3Ga_2 , 22,3; par évaporation de la solution chloroformique, O_3Ga , 21,7; Calculé : 21,65.

Les eaux-mères chloroformo-méthyliques, chauffées, donnent une gelée transparente semblable à de la silice qui se rétracte fortement si on prolonge le chauffage. Cette gelée se forme à froid en quelques heures si, à une solution chloroformique un peu étendue, on ajoute de l'alcool méthylique; on peut retourner le tube qui la contient sans qu'il s'écoule une seule goutte de liquide.

Méthylxanthate $(CH_3O.CS_2)_3Ga$, soit $C_6H_9O_3S_6Ga$. — Il est l'objet des mêmes remarques et il est même plus sensible à la décomposition de sorte qu'on a épuisé par le chloroforme (15 cm³ au départ de 4 g. de chacun des réactifs) sans l'essorer, le magma formé par double décomposition; au lieu de précipiter le complexe par de l'alcool méthylique ce qui eût conduit surtout à la gelée dont il est question plus haut, on a laissé la solution chloroformique s'évaporer spontanément; il s'est déposé des cristaux losangiques ou parallélogrammiques donnant 25 o/o de O_3Ga_2 au lieu de 24,0 calculé; il y avait déjà un peu de gallium en excès.

Il arrive même que l'on échoue dans la préparation du méthylxanthate; dans ce cas, le précipité recueilli est d'une composition très voisine de celle de l'hydroxyde de gallium $(\text{HO})_3\text{Ga}$; trouvé O_3Ga_2 77 o/o, alors que le calcul indique 77,6 o/o.

Indium. — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CS}_2)_3\text{In}$, soit $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_6\text{In}$. — Préparé à partir du chlorure d'indium et de xanthate de potassium; en ajoutant un tiers d'acétone à l'avance, le xanthate d'indium cristallise. Sa solution acétonique le laisse séparer en petits cristaux incolores, carrés ou losangiques, ayant mêmes solvants que le complexe de gallium. *Anal.* : Tr. o/o : O_3In_2 , 29,25 au lieu de 29,05.

Chauffé à 100° , il ne change pas sensiblement, mais à 150° , il perd 60 o/o de son poids, sans fondre, en laissant une poudre jaune citron, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Après 3 ans, le produit que j'avais préparé est devenu jaune et partiellement insoluble dans l'acétone (la partie insoluble contenait un sulfure). L'ayant calciné, j'ai obtenu 32 o/o d' O_3In_2 , ce qui indique une décomposition.

Au moment de la correction des épreuves de cette note, je trouve dans les *British Abstracts* de mars 1951, partie II, p. 285, mention d'un travail de Sutton qui a préparé divers xanthates d'indium (*J. aust. Chem. Inst.*, 1950, 17, 249).

NOUVELLE CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES γ GLYCOLS ÉTHYLÉNIQUES

Par MARCEL GOUGE

INTRODUCTION

L'alcool propargylique $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$, préparé maintenant en grande quantité par voie catalytique, est une matière première intéressante par les groupements fonctionnels que renferme sa molécule : d'un côté, la fonction alcool primaire qui permet de passer à toute une série de fonctions organiques ; de l'autre, le groupement fonctionnel acétylénique vrai grâce auquel il est possible de réaliser les réactions de condensation propre à l'acétylène.

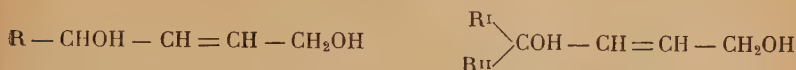
C'est cette dernière propriété que nous avons utilisée dans le but d'obtenir les γ glycols acétyléniques primaires secondaires et primaires tertiaires :



La condensation directe des aldéhydes et des cétones avec les dérivés acétyléniques vrais n'a été étudiée qu'à une époque relativement récente, afin d'obtenir des matières premières pour la fabrication de résines synthétiques de divers types. Plusieurs procédés ont été déjà décrits. Nous appliquerons trois d'entre eux au cas particulier de l'alcool propargylique en vue de préparer, par condensation avec différents aldéhydes et cétones, un assez grand nombre de glycols acétyléniques.

Ces corps, pour la plupart inconnus malgré la simplicité de leur structure, nous permettrons de préparer une série de produits

dérivés. Notre étude portera principalement sur les γ glycols éthyléniques obtenus par hydrogénation catalytique :



Les γ glycols éthyléniques symétriques et secondaires tertiaires étaient seuls connus lorsque Ch. Prévost prépara les premiers glycols primaires par hydrolyse des dibromures correspondants. De l'ensemble des recherches effectuées sur ces corps, il ressort que la liaison éthylénique des glycols préparés par semi-hydrogénation est de nature *cis*.

Nous vérifierons que dans le cas des γ glycols primaires secondaires et primaires tertiaires il en est de même. Nous montrerons également que le pentène-2 diol-1-4, préparé par hydrolyse du dibromure selon le procédé de Ch. Prévost, a une liaison éthylénique *trans* et qu'il est possible de passer d'un composé de forme *cis* à son isomère *trans* comme l'avait déjà réalisé A. Valette pour le butène-2 diol-1-4 par l'intermédiaire des dibromures.

La déshydratation de ces glycols par une solution acide donne toujours un mélange de composés isomères. Selon les cas, la proportion de l'un ou de l'autre prédomine et c'est ainsi que différents auteurs ont signalé la formation de composés dihydro furanniques, de cétones ou d'aldéhydes éthyléniques. On a souvent fait intervenir la nature de la double liaison pour expliquer ces différents résultats. Nous montrerons que l'isomérisie *cis-trans* ne joue qu'un rôle secondaire en comparaison de la nature des fonctions alcools et proposerons à la suite des travaux de Ch. Prévost un mécanisme de déshydratation.

Ces hypothèses expliquent la formation d'un mélange d'aldéhydes α et β éthyléniques, isomères prototropiques, dont nous étudierons les principales propriétés. Nous établirons également leur constitution et tenterons de trouver quelques réactions caractéristiques.

L'exposé de ce travail comprendra donc quatre parties :

I. — Préparation des γ glycols acétyléniques primaires secondaires et primaires tertiaires.

II. — Préparation des γ glycols éthyléniques primaires secondaires et primaires tertiaires.

III. — Déshydratation des γ glycols éthyléniques.

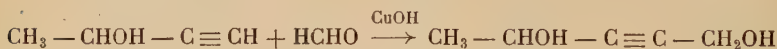
IV. — Constitution et propriétés des aldéhydes α et β éthyléniques.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES γ GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES
PRIMAIRES SECONDAIRES ET PRIMAIRES TERTIAIRES

Partie théorique.

La préparation de tels composés peut se faire à partir des alcools acétyléniques vrais secondaires ou tertiaires que l'on condense avec le formaldéhyde. Ainsi le pentène-2 diol-1-4 peut être obtenu par ébullition prolongée du butyne-1 ol-3 avec une solution concentrée d'aldéhyde formique en présence d'hydroxyde cuivreux ⁽¹⁾.



Mais cela nécessite la préparation préalable de ces alcools acétyléniques et il nous a semblé beaucoup plus simple de condenser l'alcool propargylique, alcool primaire et acétylénique vrai, avec des aldéhydes et cétones divers, selon les schémas suivants :



Nous avons utilisé trois procédés.

I. CONDENSATION PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS, — Les composés acétyléniques vrais réagissent sur les organo-magnésiens mixtes, tel le bromure d'éthyl magnésium, en libérant le carbure saturé correspondant et en donnant un dérivé halogéno-magnésien de l'acétylénique ⁽²⁾ ⁽³⁾.

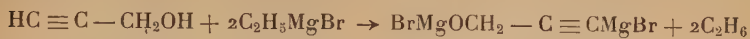
L'alcool propargylique réagit d'abord par sa fonction alcool en donnant l'alcoolate magnésien mixte tandis que le groupement acétylé-

⁽¹⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE, Br. fr., n° 841 500, 1^{re} addition, 1939.

⁽²⁾ IOTSITCH, *J. Soc. Ph. Ch. URSS*, 1906, 38, 252.

⁽³⁾ G. DUPONT, *Ann. Chimie*, 1913 [8], 30, 490.

lénique réagit beaucoup plus lentement. Il faut donc deux molécules de bromure d'éthyl magnésium pour réagir avec une d'alcool.



La réaction est quantitative. Elle nécessite une agitation vigoureuse car le dérivé magnésien précipite en une masse solide difficile à disperser.

Le complexe magnésien ainsi formé réagit sur les aldéhydes et les cétones en donnant l'alcoolate du γ glycol acétylénique correspondant,



qui, par destruction à l'eau acidulée, conduit au glycol.

C'est en utilisant le dérivé dimagnésien de l'acétylène qu'ont été préparés les premiers γ glycols acétyléniques ⁽²⁾ ⁽³⁾.

L'aldéhyde introduit au cours de la réaction se condense partiellement sur lui-même en présence du gros excès d'alcoolate magnésien en donnant des produits de crotonisation, ce qui diminue les rendements. La réaction n'est également pas complète à cause de l'hétérogénéité du milieu réactionnel.

La méthode magnésienne est particulièrement avantageuse malgré les difficultés de manipulation, pour la condensation de l'alcool propargylique avec les aldéhydes, car on évite autant qu'il est possible la formation d'aldol ou de produits de crotonisation.

C'est par cette méthode que nous avons préparé tous les glycols primaires secondaires décrits par la suite. Le pentyne-2 diol-1-4, très soluble dans l'eau, ne peut s'extraire par l'éther après destruction du complexe magnésien. Nous avons dû éliminer les sels de magnésium par précipitation à l'état de phosphate ammoniac-magnésien, concentrer progressivement la solution pour en retirer les sels métalliques, reprendre à l'alcool absolu, avant de pouvoir distiller ce glycol.

II. CONDENSATION EN PRÉSENCE DE POTASSE. — Dès le début du siècle, Favorsky ⁽⁴⁾ réussit, avec d'excellents rendements, la condensation de diverses cétones avec le phénylacétylène. Il opérait dans l'éther anhydre en présence d'alcalis anhydres et pulvérisés. Par la suite le procédé fut employé pour préparer d'autres alcools et des glycols acétyléniques ⁽⁵⁾.

L'application de cette méthode à l'alcool propargylique nous a conduit aux glycols primaires. La réaction s'effectue en milieu

⁽⁴⁾ FAVORSKY, *J. Soc. Ph. Ch. URSS*, 1900, 32, 852.

⁽⁵⁾ CARBIDE AND CARBON CHEM. CORPS, *Centr.*, 1939, II, 2969; BARBAYAN, *J. Gen. Chem. URSS*, 1940, 10, 1177; GOLOWTCHASKAJA, *J. Gen. Chem. URSS*, 1941, 11, 608; N. LOZAC'H, *Th. Sc. Phys. Paris*, 1945.

anhydre dans l'éther ou le méthylal ⁽⁶⁾ en présence d'un excès de potasse fondue et finement broyée.

Nous avons d'abord essayé de réaliser la condensation avec les aldéhydes en opérant à des températures inférieures à 0° et en présence d'amidure de sodium afin d'éliminer toute trace d'eau. Dans ces conditions la réaction ne s'effectue que très lentement et nous n'avons pu éviter la condensation de l'aldéhyde sur lui-même. Les rendements en glycol sont alors très faibles et ce dernier est très difficile à séparer des produits de crotonisation.

Par contre dans le cas des cétones, en opérant aux environs de 15° à 20° la réaction s'effectue en 24 heures avec un rendement de 60 à 70 o/o. Les produits n'ayant pas réagi sont récupérés presque intégralement et peuvent servir à une nouvelle opération.

Nous avons ainsi préparé le méthyl-4 pentyne-2 diol-1-4 et l'éthyl-4 hexyne-2 diol-1-4.

Ces glycols sont solubles dans la solution de potasse concentrée provenant de la destruction par l'eau des alcoolates de potassium obtenus après la réaction de condensation. Ils ne peuvent s'extraire par l'éther ou le méthylal qu'après neutralisation de la potasse par un courant de gaz carbonique. Cette propriété semble spécifique des glycols possédant un oxhydrile primaire, car nous ne l'avons pas vue mentionnée dans le cas des glycols secondaires et tertiaires.

III. CONDENSATION CATALYTIQUE. — Le butyne diol peut se préparer catalytiquement par condensation du formol en solution aqueuse concentrée avec l'alcool propargylique en présence d'acétylure cuivreux (1). L'opération se fait dans un autoclave aux environs de 110°.

Nous avons pensé réaliser de la même manière la condensation de l'alcool propargylique avec l'acétaldéhyde. Nous avons fait de nombreux essais en utilisant l'acétylure cuivreux ou l'hydroxyde cuivreux comme catalyseur, en faisant varier la concentration des produits entrant en réaction et à différentes températures. Les meilleurs rendements n'ont jamais dépassé 20 o/o.

Partie expérimentale.

GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES

Pentyne-2 diol-1-4 ($C_5H_8O_2$) : $CH_3 - CHOH - C \equiv C - CH_2OH$

Nous avons employé deux procédés de préparation.

1° MÉTHODE MAGNÉSIEENNE. — Elle consiste à condenser l'acétaldéhyde sur le complexe magnésien mixte de l'alcool propargylique dont la préparation est assez délicate.

(6) ALAIS FROGES ET CAMARGUE, Brev. fr. 860 185, 1939.

Préparation du complexe magnésien de l'alcool propargylique.

— Ce complexe est insoluble dans l'éther et a tendance à se prendre en une masse très compacte aussi doit-on avoir soin de le préparer dans un appareil parfaitement stable et muni d'une agitation mécanique très énergique. C'est dans ce même appareil que se font les réactions suivantes.

Pour des condensations portant sur une molécule-gramme d'alcool propargylique, on utilise un ballon de 3 litres à deux tubulures et à large col permettant d'introduire un agitateur très efficace. A l'une des tubulures est adapté un puissant réfrigérant ascendant capable de condenser les vapeurs d'éther entraînées par l'éthane qui se dégage en cours de réaction. Les différents réactifs sont introduits par une ampoule à brome fixée sur la seconde tubulure. Un joint au mercure assure l'étanchéité tout en permettant l'agitation. L'ensemble de l'appareil fixé sur un support unique est placé sur bain-marie électrique.

Dans cet appareil on prépare deux molécules-gramme de bromure d'éthylmagnésium dans 1 500 cm³ d'éther anhydre. Une molécule-gramme d'alcool propargylique pur dissous dans 250 cm³ d'éther anhydre est versée très lentement dans cette solution froide. L'addition d'alcool dure environ deux heures et demie et est conduite de telle façon que le réfrigérant condense au mieux l'éther entraîné par l'éthane. Aux trois quarts de l'addition la masse réactionnelle devenue de plus en plus épaisse commence à précipiter sous forme d'une huile visqueuse et il faut augmenter l'agitation. Cette huile devient une pâte et lorsque tout l'alcool a été versé l'ensemble se prend en masse si on ne la brise pas par une agitation très énergique. La température se maintient aux environs de 25°. On porte à l'ébullition par le bain-marie durant un quart d'heure afin d'achever la réaction et de chasser tout l'éthane, puis laisse refroidir. On a alors dans le ballon une poudre grise d'alcoolate magnésien mixte que l'on maintient en suspension dans l'éther en conservant l'agitation.

Condensation avec l'aldéhyde acétique. — On ajoute en trois heures 50 g. d'acétaldéhyde (1,1 mol.-g.) dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre, en poursuivant l'agitation. Dans ces conditions la température se maintient aux environs de 25° et la poudre grise obtenue précédemment devient progressivement une pâte jaune, qu'il faut malaxer au besoin avec un agitateur à main pour que la réaction soit la plus complète possible. On laisse reposer une nuit.

Le complexe magnésien est détruit par un mélange de 500 g. de glace râpée et 250 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. L'éther qui se sépare par décantation contient l'acétaldéhyde n'ayant pas réagi et ses produits de condensation peu solubles dans l'eau, un peu d'alcool propargylique et des traces de pentynediol.

Le glycol acétylénique formé se trouve presque intégralement dans la couche aqueuse. On alcalinise la solution par 350 cm³ d'ammoniaque concentrée, verse ensuite une solution chaude de 300 g. de phosphate disodique anhydre dans 500 cm³ d'eau et laisse reposer environ une heure. Tous les sels de magnésium sont ainsi précipités. Après filtration sur bûchner la solution est concentrée dans le vide. La masse pâteuse est lavée avec 500 cm³ d'alcool absolu, les sels métalliques sont filtrés sur bûchner et la solution est concentrée à nouveau. Une petite quantité de sels précipite encore. On reprend à nouveau à l'alcool (250 cm³), évapore sous vide. Il reste une huile brune épaisse que l'on distille rapidement dans le vide de la trompe à eau afin d'en séparer le glycol des résines et sels métalliques qu'elle contient encore.

Une rectification soignée donne 30 g. d'un liquide visqueux comme la glycérine distillant à 133° sous 15 mm. de mercure.

D_4^{17} : 1,072 ; n_D^{17} : 1,4819. R. M. tr. : 26,57 ; calc. : 26,34.

2° MÉTHODE CATALYTIQUE. — Nous indiquons le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats quoique irréguliers. On verse dans un autoclave à agitation de 1 l : 56 g. (1 mol.-g.) d'alcool propargylique, 88 g. (2 mol.-g.) d'acétaldéhyde, 500 cm³ d'eau, 5 g. d'hydroxyde cuivreux déposé sur 10 g. de carbonate de calcium précipité. On porte l'autoclave à 120° durant 15 heures ; la pression intérieure se fixe à 7 kg. Après refroidissement on décante et filtre la solution aqueuse d'où on extrait par distillation à la pression ordinaire : 20 g. d'acétaldéhyde récupéré, un azéotrope contenant 10 g. d'aldéhyde crotonique, 15 g. d'alcool propargylique récupéré. Après élimination de l'eau, on distille dans le vide de la trompe à eau, entre 125° et 145° une huile qu'on reprend par l'eau. On sépare la partie insoluble par décantation et filtration sur filtre préalablement mouillé. La solution limpide est concentrée. On recueille enfin sous 15 mm. 15 g. de pentynediol.

Nous avons abandonné ce procédé au profit de la méthode magnésienne pour préparer les glycols homologues.

Heptyne-2 diol-1-4 (C₇H₁₂O₂) : C₃H₇ — CHOH — C ≡ C — CH₂OH

Après avoir préparé le complexe magnésien de l'alcool propargylique comme il a été indiqué précédemment, on verse dans l'appareil 90 g. d'aldéhyde butyrique normal (1,25 mol.-g.) dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre. L'addition dure environ 3 heures, tout en maintenant une agitation énergique. La réaction chauffe légèrement et la masse devient progressivement une pâte. On laisse reposer une nuit puis détruit le complexe magnésien par un mélange de 500 g. de glace râpée et 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On sépare par

décantation la couche étherée, lave la couche aqueuse avec deux fois 100 cm³ d'éther et joint les nouvelles fractions à la première. On sèche soigneusement sur carbonate de potassium et distille l'éther au bain-marie.

On rectifie rapidement l'huile restant dans le ballon, et prend 3 fractions.

Fraction I	sous 760 mm.	Température inférieure à 100°	25 g.
Fraction II	» 15 »	» comprise entre 25° et 130°	50 g.
Fraction III	» 15 »	» 130° et 150°	60 g.
Résidus.	»	»	10 g.

La fraction I contient un peu d'eau, de l'aldéhyde butyrique 5 g. et de l'alcool propargylique qui joint à la quantité d'alcool récupéré dans la fraction II s'élève à 15 g.

De la fraction II, outre l'alcool propargylique récupéré, on recueille par rectification soignée à la pression ordinaire : une petite quantité (3 g.) d'un alcool qui semble être du butanol 117°-118°; puis de l'hexanol-3 (135°) qui provient de l'action d'un excès de bromure d'éthylmagnésium qui n'avait pas réagi sur l'alcool propargylique et qui s'est combiné avec le butanal. On recueille ensuite sous pression réduite (15 mm.), 15 g. d'un aldéhyde distillant à 65° qui a été identifié à l'éthyl-2 hexène-2 al. Sa semicarbazone fond à 156°.

Enfin on isole une dernière fraction passant aux environs de 110° sous 15 mm. d'environ 10 g. et dont la constitution n'a pu être précisée.

La fraction III est reprise par 300 cm³ d'eau, puis plusieurs fois 100 cm³ jusqu'à ce que le volume de l'huile restant se maintienne constant. L'heptyne diol se trouve alors dissous dans l'eau en l'absence de toute impureté. Il suffit d'éliminer l'eau puis de rectifier une fois pour obtenir un produit très pur : 60 g. d'un liquide visqueux presque incolore que nous n'avons pu faire cristalliser. Rendement 47 o/o.

Eb₁₃ : 142°; 110° sous 4-5 mm.; D₄¹⁵ : 1,0124; n_D¹⁵ : 1,4763. R. M. tr. : 35,70; calc. : 35,57.

Décyne-2 diol-1-4 (C₁₀H₁₈O₂) : C₆H₁₃ — CHOH — C \equiv C — CH₂OH

La préparation de ce glycol est un peu plus aisée car le complexe magnésien obtenu par condensation de l'œnanthal sur le dérivé dimagnésien de l'alcool propargylique est soluble dans l'éther. En opérant comme indiqué pour l'heptyne diol, on voit la masse réactionnelle devenir homogène au fur et à mesure de l'addition de l'œnanthal (120 g.). On obtient finalement une solution jaune visqueuse qui est détruite par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. La couche aqueuse décantée est lavée avec 100 cm³ d'éther. Ce glycol est pratiquement insoluble dans l'eau et l'extraction à l'éther

est très aisée. Après distillation de l'éther au bain-marie et plusieurs tours de rectification sous 15 mm. de mercure, on recueille : de l'alcool propargylique (10 g.) qui n'a pas réagi ainsi que de l'œnanthal (10 g.), à 83° du nonanol-3 (8 g.) provenant de l'action d'un reste de bromure d'éthyle magnésium sur l'œnanthal, puis 35 g. d'une fraction intermédiaire importante non identifiée dont la majeure partie (25 g.) passe aux environs de 140°, enfin on recueille 70 g. de décynediol dont voici les constantes :

Eb₁₃ : 174° ; D₄⁰ : 0,9624 ; D₄²⁰ : 0,9492 ; n_D²⁰ : 1,4710. R. M. : tr. : 50,0 ; calc. : 49,43.

Abandonné pendant plusieurs jours à la glacière le liquide a cristallisé : les cristaux lavés à l'éther de pétrole à 0° et séchés sur plaque poreuse fondent à 14°. Il reste en outre un résidu constitué par des produits de condensation de l'œnanthal dont nous avons extrait de l'œnanthylidène-œnanthal.

Phényl-4 butyne-2 diol-1-4 (C₁₀H₁₀O₂) :
C₆H₅ — CHOH — C ≡ C — CH₂OH

La préparation de ce composé est encore plus difficile que les précédentes car le dialcoolate magnésien se prend en une masse très compacte qui ne permet plus l'agitation ce qui limite la réaction. Nous avons obtenu des rendements plus faibles, mais dans ce cas il ne se produit pas de réactions de condensation et le benzaldéhyde qui n'a pas réagi peut être récupéré presque intégralement.

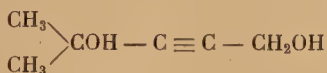
Cette particularité indiquée la réaction se conduit comme précédemment. Après destruction du complexe, séparation de la solution étherée, séchage sur carbonate de potassium, l'éther est distillé sur bain-marie. Après refroidissement le liquide coloré cristallise partiellement. Les cristaux sont essorés puis le liquide est distillé au bain-marie dans le vide. On élimine ainsi l'alcool propargylique et le benzaldéhyde qui n'avaient pu réagir. On récupère 10 à 15 g. d'alcool propargylique, le reste étant dissous dans la couche aqueuse provenant de la destruction, et 70 g. de benzaldéhyde. Le produit restant dans le ballon cristallise au refroidissement, il contient encore un peu de benzaldéhyde et du benzyléthyl carbinol, qu'on sépare par essorage sur büchner.

Nous avons essayé de séparer le glycol par distillation dans le vide sous 4 à 5 mm. de mercure, mais dès que nous atteignons 150° le produit se décomposait brusquement.

La purification s'effectue très facilement par recristallisation dans le benzène. On obtient alors de fines aiguilles blanches fondant à 83°.

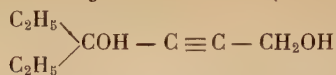
GLYCOLS PRIMAIRES TERTIAIRES

Ces corps ont été préparés par la méthode magnésienne et par condensation des cétones sur l'alcool propargylique en présence de potasse anhydre. Ce dernier procédé est de beaucoup le plus simple et il donne des rendements supérieurs car, bien que la réaction ne soit pas complète, on peut récupérer les réactifs en partie ou même presque totalement suivant les cas.

Méthyl-4 pentyne-2 diol-1-4 ($C_6H_{10}O_2$) :

Dans un ballon tricol de 1 500 cm³ muni d'une agitation mécanique et refroidi extérieurement, on verse un litre d'éther anhydre puis 75 g. de potasse fondue pulvérisée. A l'une des tubulures est fixé un thermomètre, à l'autre une ampoule à robinet par laquelle on introduit d'abord lentement 10 g. d'alcool propargylique pur anhydre. La température s'élève. On règle l'addition de façon que la température reste au voisinage de 10°. Ceci fait on introduit en 3 heures un mélange de 56 g. (1 mol.-g.) d'alcool propargylique et 58 g. (1 mol.-g.) d'acétone étendu de son volume d'éther anhydre. La température ne dépasse pas 15°. On laisse reposer 24 heures à la température du laboratoire, puis verse la pâte rose obtenue sur 250 g. de glace. Il se sépare deux couches. La couche éthérée incolore contient presque uniquement l'acétone qui n'a pas réagi; sa distillation au bain-marie ne laisse presque aucun résidu. La couche aqueuse placée dans un mélange réfrigérant est neutralisée par un courant de gaz carbonique jusqu'au virage de la phénolphthaléine. Elle se sépare en deux couches. La couche organique surnageant est reprise par 300 cm³ d'éther. On lave encore la couche aqueuse par 2 fois 100 cm³ d'éther que l'on joint aux premiers 300 cm³, sèche sur carbonate de potassium anhydre. L'éther est éliminé par distillation au bain-marie. La rectification sous pression réduite de l'huile restant dans le ballon permet de séparer deux fractions: tout d'abord 20 g. d'alcool propargylique récupéré, puis 50 g. d'un liquide légèrement coloré et très visqueux, qui rectifié à nouveau sous 15 mm. passe presque entièrement (45 g.) à 126°.

D_D^{17} : 1,029; n_D^{17} : 1,4758. R. M. tr. : 31,23; calc. : 30,95.

Ethyl-4 hexyne-2 diol-1-4 ($C_8H_{14}O_2$) :

Nous avons opéré la condensation de la diéthylcétone avec l'alcool propargylique comme précédemment, en laissant la température s'élever à 15°-20° et laissant reposer 24 heures. Après destruction du complexe potassique par la glace, nous n'avons pas séparé la couche étherée qui ne contenait pas non plus de glycol. Elle n'est séparée qu'après neutralisation par l'anhydride carbonique. La couche aqueuse est lavée avec deux fois 100 cm³ d'éther qui sont réunis à la première fraction. On sèche sur carbonate de potassium et distille au bain-marie.

Une première rectification permet de récupérer de 100° à 120° sous la pression atmosphérique, un mélange contenant des poids égaux, 20 à 25 g. d'alcool propargylique et de diéthylcétone. Ce qui reste dans le ballon est rectifié sous 17 mm. et distille entre 139° et 140°. On recueille ainsi 90 g. de glycol ; rendement 63 o/o.

D_4^{18} : 1,0005 ; n_D^{18} : 1,4805. R. M. tr. : 40,32 ; calc. : 40,19.

DÉRIVÉS DIACÉTYLÉS DES γ GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES

Diacétine du pentyne diol ($C_9H_{12}O_4$). — L'acétylation s'effectue très facilement par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu.

Le rendement atteint 95 o/o.

Eb_{12} : 121° ; D_4^{24} : 1,0776 ; n_D^{24} : 1,4485. R. M. tr. : 45,75 ; calc. : 45,27.

Afin de contrôler la pureté du produit nous avons déterminé son indice de saponification. Masse moléculaire trouvée en supposant 2 fonctions alcools : 184,3-184 : théorie 184.

Nous avons préparé de la même façon les diacétines homologues.

Diacétine de l'heptyne diol ($C_{11}H_{16}O_4$).

Eb_{14} : 137° ; D_4^{15} : 1,036 ; n_D^{15} : 1,4516. R. M. tr. : 55,0 ; calc. : 54,3.

Spectre Raman (*): 292-330 (3) 377 (1) 403 (2) 431 (1/2) 501-567 (1) 610 (1) 634-666 (2) 739 (1/2) 788 (1) 835 (5) 924 (5) 975 (1) 1028 (6) 1274 (1/2) 1303 (1) 1324 (1/2) 1361 (1) 1382 (1/2) 1427 (6) 1742 (5) 2243 (7).

Diacétine du décynes diol ($C_{14}H_{22}O_4$).

Eb_{13} : 175° ; D_4^{23} : 0,988 ; n_D^{23} : 1,4499. R. M. tr. : 68,9 ; calc. : 68,20.

Spectre Raman (*): 284-338 (1) 367-402 (1) 495-570 (1) 620-678 (2) 830 (2) 919 (3) 975 (1) 1028 (5) 1077 (1) 1111 (1) 1128 (1) 1171 (?) 1228 (?) 1306 (3) 1359 (2) 1376 (1/2) 1428 (7) 1744 (5) 2245 (6).

(*) Voir le graphique de la page 663.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES γ GLYCOLS ÉTHYLÉNIQUES
PRIMAIRES SECONDAIRES ET PRIMAIRES TERTIAIRES

Partie théorique.

Deux procédés nous ont permis d'obtenir de tels composés : 1° dans le cas le plus général : la semi-hydrogénation des γ glycols acétyléniques correspondants ; 2° dans le cas du pentène diol : la saponification du dibromo-1-4 pentène-2 obtenu après fixation d'une molécule de brome sur le pentadiène-1-3.

SEMI-HYDROGÉNATION DES γ GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES. — Depuis Kelber et Schwartz en 1912 ⁽⁷⁾, différents auteurs ont réalisé la semi-hydrogénation catalytique de la triple liaison. Parmi les catalyseurs employés citons principalement le palladium colloïdal ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾, le nickel de Raney ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ et plus récemment le fer Raney ⁽¹²⁾. Le nickel Raney semble être le catalyseur le plus pratique et celui qui donne les meilleurs résultats.

Tous les auteurs sont d'accord pour admettre que l'hydrogénation totale de la triple liaison se fait après formation de la liaison éthylénique. Mais, si certains catalyseurs, tel le platine ⁽¹³⁾, catalysent l'hydrogénation simultanée des liaisons acétyléniques et éthyléniques, d'autres ne permettent l'hydrogénation du composé éthylénique que lorsque tout l'acétylénique a disparu. Dans certains cas, l'hydrogénation s'arrête au stade éthylénique ⁽¹²⁾ ⁽¹⁴⁾. Le palladium colloïdal de Bourguel et le nickel de Raney sont d'excellents catalyseurs d'hydrogénation sélective.

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène d'hydrogénation sélective. Nous citerons principalement l'hypothèse de Dupont et Piganiol ⁽¹⁵⁾ reprise par Noël Lozac'h ⁽¹⁶⁾

⁽⁷⁾ KELBER et SCHWARTZ, *D. ch. G.*, 1912, 45, 1946.

⁽⁸⁾ BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], 44, 1447 ; 1929 [4], 45, 1067.

⁽⁹⁾ Y. S. SALKIND et I. M. GVERDTSITELI, *J. Chim. Gen. URSS*, 1939, 9, 855.

⁽¹⁰⁾ DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1030.

⁽¹¹⁾ K. N. CAMPBELL, O'CONNOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2817.

⁽¹²⁾ R. PAUL et G. HILLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 6, 218.

⁽¹³⁾ G. DUPONT, *Comptes Rendus*, 1913, 156, 1624.

⁽¹⁴⁾ CARBIDE AND CARBON CHEM. CORPS, Brevet USA 2 157 365.

⁽¹⁵⁾ G. DUPONT et PIGANOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], 6, 330 ; P. PIGANOL, *Acétylène et ses dérivés*, Dunod, 1945.

⁽¹⁶⁾ N. LOZAC'H, *Th. Sc. Phys. Paris*, 1945.

qui fait intervenir la notion de promoteur. Ce dernier adsorbant de préférence le composé le moins saturé provoquerait d'abord son hydrogénation. Le corps semi-hydrogéné ainsi formé se verrait aussitôt remplacé par une nouvelle molécule acétylénique et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le composé acétylénique soit devenu éthylénique.

Une hypothèse de Rideal et Twigg ⁽¹⁷⁾ et Herrington ⁽¹⁸⁾ permettrait d'expliquer la sélectivité du catalyseur. Ces auteurs admettent qu'il n'y a activité catalytique que lorsque la distance entre deux centres actifs du catalyseur permet à la molécule de s'y fixer sans déformation et par le groupement non saturé. Les auteurs calculent les distances convenables qui sont respectivement égales à 2,48 Å et 3,50 Å pour la double et la triple liaison et montrent qu'elles ne se trouvent que dans les plans réticulaires des réseaux cristallins du nickel, cobalt, cuivre ou fer. Ce ne sont donc pas les mêmes centres actifs qui peuvent fixer les composés acétyléniques et éthyléniques. La sélectivité serait due à ces différences. Cette théorie permettrait d'expliquer la spécificité de l'action catalytique du fer Raney qui se limite à l'hydrogénation de la seule triple liaison. L'arrangement des atomes de fer est tel qu'on n'y trouve que des centres actifs distants de 3,5 Å, valeur convenant uniquement à la fixation de la liaison acétylénique.

Quoi qu'il en soit, si l'on admet qu'il se forme intermédiairement un complexe avec le catalyseur, l'hydrogène et le produit à hydrogéner, on peut penser que la vitesse d'hydrogénation sera, dans une certaine limite, proportionnelle à la quantité de catalyseur. Par contre la sélectivité sera d'autant plus précise que la quantité de catalyseur sera plus faible. En pratique nous avons utilisé 10 g. de nickel Raney Prolabo pour hydrogéner 1/2 mol.-g. de glycol acétylénique. Le même catalyseur pouvait servir à 2 ou 3 opérations semblables à la pression ordinaire.

La vitesse d'hydrogénation est limitée aussi par la vitesse de dissolution de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. Nous utilisons des solutions dans l'alcool éthylique absolu : 1/2 mol.-g. de glycol dans 500 cm³ d'alcool. Dans ces conditions nous avons effectivement constaté que la vitesse d'hydrogénation était proportionnelle à la masse de catalyseur utilisé et sensiblement constante durant chaque étape de l'hydrogénation. La température s'élevait rapidement de 10 à 15° et restait stationnaire pendant l'absorption de la première molécule d'hydrogène pour revenir progressivement à sa valeur initiale durant la deuxième étape de l'hydrogénation.

⁽¹⁷⁾ G. H. TWIGG et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, 171, 55; *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 533.

⁽¹⁸⁾ E. F. HERRINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, 1941, 37, 361.

Si sur un diagramme on porte le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, on constate l'existence d'un point d'inflexion au moment où la moitié de l'hydrogène a été fixée. On peut aussi remarquer que si les vitesses d'hydrogénation sont à peu près les mêmes durant la première phase, elles peuvent être assez différentes durant la seconde. Dans le cas du phényl-3 butyne-2 diol-1-4 les vitesses d'hydrogénation des liaisons acétyléniques et éthyléniques sont sensiblement égales, alors qu'elles sont dans le rapport de 5 à 1 pour l'heptyne-2 diol-1-4.

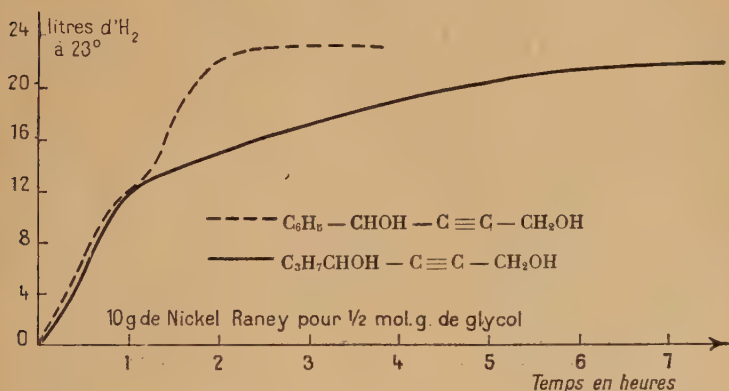


Fig. 1.

L'examen du diagramme montre bien aussi la sélectivité du catalyseur. Si les deux hydrogénations se faisaient concurremment le tracé de la courbe serait entièrement différent et les courbes ne présenteraient pas de point d'inflexion.

Les glycols soumis à l'hydrogénation doivent être soigneusement purifiés, car le catalyseur perd assez rapidement son activité en présence de traces de résines.

Nous arrêtons l'hydrogénation lorsque 95 o/o de l'hydrogène théorique étaient fixés, afin d'éviter la formation d'un peu de glycol saturé. Ce dernier est pratiquement inséparable du glycol éthylénique, il distille à la même température alors que l'acétylénique distille environ 7° au-dessus.

En pratique nous éliminons 10 o/o des têtes et il restait également 10 à 15 o/o de queues. Dans ces conditions les glycols éthyléniques sont obtenus sensiblement purs. La raie acétylénique de leur spectre Raman complètement disparue se trouve remplacée par une raie éthylénique intense.

ISOMÉRIE CIS-TRANS DES γ GLYCOLS ÉTHYLÉNIQUES. — Les glycols ainsi obtenus présentent tous une raie de fréquence Raman égale à 1659, 1660. Par contre le pentène diol, obtenu par saponification du dibromure correspondant, présente une raie Raman de fréquence 1673, soit une différence de 13 à 14 nombre d'ondes par centimètre. Ce fait déjà signalé est attribué à l'isomérisie cis-trans de la double liaison. Etant donné la fluorescence des glycols, nous avons porté nos observations sur leurs diacétines qui donnent des spectres bien meilleurs quoique plus complexes.

Nous constatons que la diacétine du pentène diol obtenue par semi-hydrogénation présente un spectre assez différent de celui obtenu avec la diacétine préparée à partir du dibromopentène. La fréquence Raman éthyénique de la première est de 1667 unités alors que celle de la seconde s'élève à 1681. La fréquence la plus basse étant attribuée à la forme cis, c'est bien cette forme qu'on obtient par hydrogénation catalytique.

Les différences constatées dans les spectres semblent se limiter à la position des raies et non à leur intensité ou leur facteur de polarisation. Mlle Harant du laboratoire d'optique physique de la Sorbonne a pu déterminer, d'une façon précise, les intensités des raies $C=C$ et $C=O$ en les rapportant à la diffusion Rayleigh du mercure, ainsi que leur facteur de polarisation. Les diacétines des pentène diols cis et trans donnent les résultats suivants :

	I	i	$\rho = \frac{i}{I}$	$I + i$	Diacétine du pentènediol
Raie $C=C$.	30,6 34	8,8 7,8	0,29 0,23	39,4 41,8	cis trans
Raie $C=O$.	11 12,8	3,80 3,6	0,34 0,28	14,8 16,4	cis trans

Le facteur de polarisation ρ a sensiblement même valeur pour les raies éthyéniques cis et trans.

Le chiffre inférieur trouvé dans le cas de la diacétine trans s'expliquerait par la plus grande symétrie de sa molécule.

Les glycols et diacétines cis sont très stables et ne semblent pas se transformer avec le temps ou par le chauffage en dérivés du type trans. Nous avons pu cependant réaliser le passage d'une forme à l'autre en nous basant sur le fait que l'on obtient la diacétine trans à partir du dibromure correspondant. Ainsi, partant d'heptène diol cis,

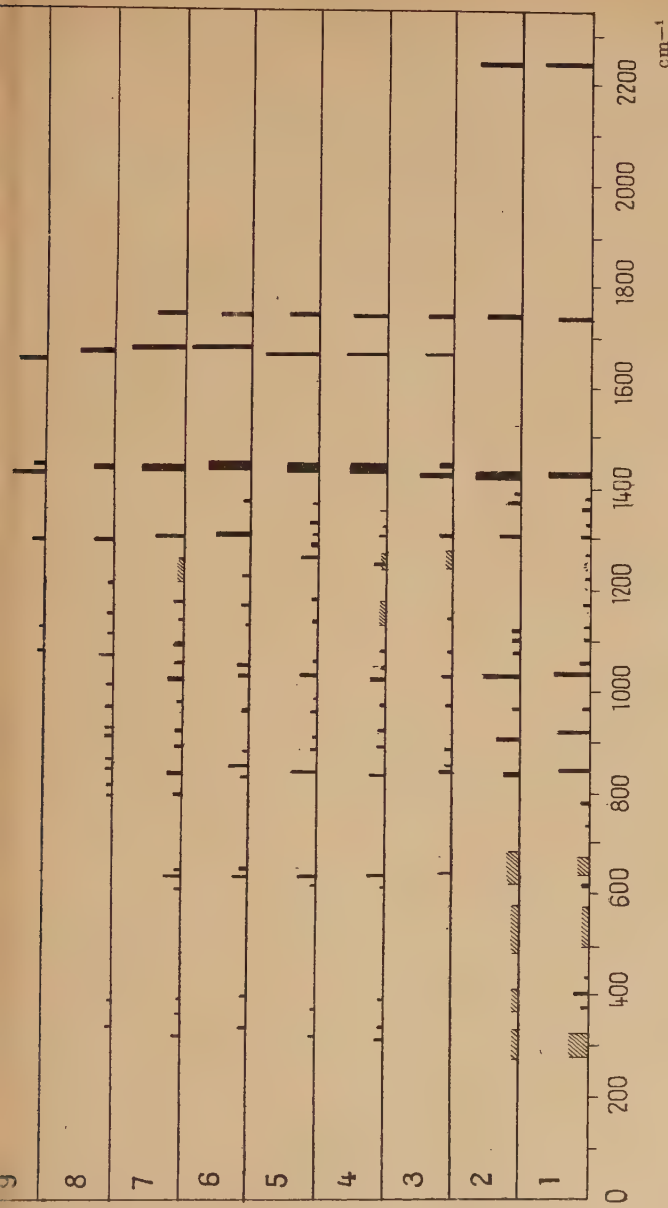


Fig. 2.

SPECTRES RAMAN

- | | |
|--------------------------------|------------------------------------|
| 1, Diacétine de l'heptynediol. | 6, Diacétine du pentènediol trans. |
| 2, » du décynediol. | 7, » de l'heptènediol trans. |
| 3, » du décènediol cis. | 8, Pentènediol trans. |
| 4, » de l'heptènediol cis. | 9, Décènediol cis. |
| 5, » du pentènediol cis. | |

nous avons préparé le dibromure par action du tribromure de phosphore. Le dibromure obtenu est probablement *cis*, mais l'extrême mobilité de ses atomes de brome, surtout à température élevée, doit lui permettre de prendre sa forme la plus stable. C'est vraisemblablement la forme *trans*.

Ce dibromure mis en solution dans le xylène, afin d'éviter le plus possible l'action des molécules l'une sur l'autre ce qui donnerait des résines, est porté à la température d'ébullition du solvant pendant 3 heures. Après élimination du xylène par distillation dans le vide, le liquide brut est traité par l'acétate de sodium en solution acétique. La rectification, sous 14 mm., des produits obtenus donne tout d'abord un peu de produit bromé, peut-être une monacétine monobromée, puis vers 115° un liquide non bromé dont l'indice de saponification est sensiblement égal à celui de la fraction suivante qui distille à 131°. Un second tour de distillation permet de vérifier que nous avons obtenu principalement deux produits isomères. Le premier doit être vraisemblablement le corps de la formule suivante :



si l'on admet qu'il provient du dibrome-3-4 heptène-4 isomère synionique du dibromure-1-4. C'est ce dernier qui conduit à la seconde diacétine, obtenue en majorité, de formule :



Le spectre Raman de ce corps est très voisin de celui de la diacétine du pentène diol *trans*. Leurs fréquences Raman éthyléniques sont égales à deux unités près (1 678 et 1 680).

Les points d'ébullition des diacétines *trans* sont de 3° plus élevés que ceux des diacétines *cis*. Les indices de réfraction et les densités sont aussi plus élevés.

Diacétines	Cis	Trans
Pentène-diol	$n_{20,5} : 1,4375$ $D_4^{20,5} : 1,0504$	1,4403 1,0518
Heptène-diol	$n_{20,5} : 1,4380$ $D_4^{20,5} : 1,0030$	1,4428 1,0051

L'isomérisie *cis-trans* de la double liaison est ainsi bien caractérisée. On obtient le glycol *cis* par semi-hydrogénation du glycol acétylénique. Il est en outre possible de passer du glycol *cis* au glycol *trans*

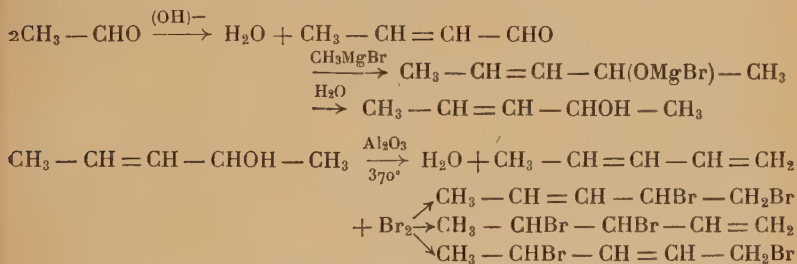
par l'intermédiaire du dibromure. Cependant une partie du glycol de départ conduit à l' α glycol, environ 20 o/o. Malgré cela il semble que ce soit encore le meilleur moyen d'obtenir les γ glycols éthyléniques trans, étant donné les grandes difficultés que l'on rencontre dans la préparation des dibromures éthyléniques à partir des carbures érythré- niques. Le pentadiène pourtant assez facile à obtenir nous a permis de préparer le glycol trans en C_5 .

Partie expérimentale.

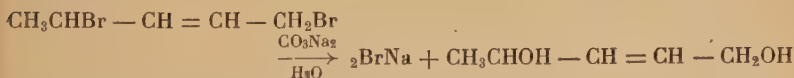
Pentène-2 diol-1-4 trans ($C_5H_{10}O_2$) :



Nous obtenions le pentène diol au terme d'une longue suite de réactions résumée par les équations suivantes :



On obtient après bromuration un mélange de 3 dibromures desmo- tropes ⁽¹⁹⁾ dont la plus grande partie est constituée par le dibro- mure-1-4 :



En pratique on obtient un mélange des 3 glycols que l'on sépare par distillation.

PRÉPARATION DU PENTÈNE-3 OL-2. — Elle se fait très aisément à partir de l'aldéhyde crotonique pur.

Dans un ballon de 3 litres à 3 tubulures, muni d'une agitation mécanique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on prépare une solution étherée de bromure de méthyle magnésium (2,5 mol.-g. dans 1,5 l. d'éther anhydre). On dispose alors autour du

⁽¹⁹⁾ Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim. et Phys.*, 1928, 40, 131.

ballon un bain réfrigérant et verse goutte à goutte 140 g. d'aldéhyde crotonique (2 mol.-g.) dissous, dans 1 litre d'éther anhydre, tout en agitant vigoureusement.

La réaction est très vive et dure 3 heures. Lorsque tout l'aldéhyde a été introduit, on laisse encore 1/4 d'heure en repos puis verse le contenu du ballon sur un mélange de 150 g. de chlorure d'ammonium et 1 kg. de glace râpée. Après décantation on traite séparément les deux couches.

La couche éthérée séchée sur carbonate de potassium donne après élimination de l'éther 145 g. d'alcool distillant entre 120° et 122°. La distillation de la couche aqueuse donne en tête 150 cm³ d'un mélange hétérogène. Ce mélange traité par le carbonate de potassium, afin d'en extraire l'eau, permet de récupérer 20 g. d'alcool passant entre 120° et 122°. On atteint ainsi un rendement de 90-95 o/o en pentène-3 ol-2, à condition d'opérer en solution suffisamment diluée et froide.

PRÉPARATION DU PENTADIÈNE-1-3. — La déshydratation du penténol s'effectue avec le meilleur rendement aux environs de 370° sur de l'alumine précipitée. Cette alumine est obtenue à partir d'une solution d'aluminate de sodium dans laquelle on fait barboter un courant de gaz carbonique. L'alumine ainsi précipitée est lavée soigneusement à l'eau distillée jusqu'à non-alcalinité à la phénolphtaléine.

Le penténol est envoyé goutte à goutte dans un four constitué par un tube pyrex de 1 m. de long et 3 cm. de diamètre, légèrement incliné, chauffé extérieurement par une résistance électrique. L'alumine est déposée le long du tube en une couche de 0,5 cm. d'épaisseur au maximum. Un réfrigérant descendant suivi d'un flacon plongeant dans la glace permettent de recueillir les produits de condensation des gaz à la sortie du four. Le liquide recueilli est distillé sur bain-marie afin d'en extraire le pentadiène qui passe entre 40° et 45°.

Pour un débit de penténol de 150 g./heure sur alumine portée à 370° on a un rendement de 80 o/o en pentadiène. Le résidu de la distillation précédente contenant encore beaucoup de penténol est réintroduit dans le four. Après recyclage et nouvelle distillation des produits obtenus, il ne reste que 5 o/o de résidus non déshydratables.

PRÉPARATION DES DIBROMOPENTÈNES. — Le pentadiène soigneusement séché sur chlorure de calcium est utilisé tel quel pour la bromuration dans le tétrachlorure de carbone.

Dans un ballon de 2 litres muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre, et placé dans un mélange réfrigérant (glace sel), on verse 170 g. de pentadiène (2,5 mol.-g.)

et 500 cm³ de tétrachlorure sec. Par l'ampoule à brome on introduit une solution de 400 g. de brome dissous dans 500 cm³ de tétrachlorure de carbone sec de telle façon que la température se maintienne aux environs de — 10°. La durée de réaction est d'environ 3 heures, la solution contenue dans le ballon est à peine jaune. On élimine le tétrachlorure par distillation sous vide réduit. On sépare sous 20 mm. les dibromures, passant à température inférieure à 120°, des produits de bromuration plus poussée, principalement constitués par un mélange de tétrabromures, qui cristallisent partiellement. Ces derniers traités par la poudre de zinc libèrent le pentadiène qui a servi à les préparer.

Un second tour de distillations sous 20 mm. laisse passer, de 95° à 115°, 490 g. d'une huile incolore très lacrymogène, mélange de dibromures. Le rendement en dibromures calculé à partir du pentadiène atteint 85 à 90 o/o. M. Prévost ayant montré la desmotropie existant entre ces corps (19), nous n'avons pas cherché à les séparer et avons saponifié directement le mélange.

SAPONIFICATION DES DIBROMURES. — Elle a déjà lieu avec l'eau seule, mais l'acide bromhydrique libéré provoque alors la transformation des produits de saponification. En employant une solution de carbonate de sodium en excès (10 o/o), on évite toute réaction ultérieure.

L'appareil comprend un ballon de 3 litres à 3 tubulures muni d'une agitation mécanique l'étanchéité étant assurée par un joint de mercure, une ampoule à brome permettant d'introduire le bromure en cours de réaction, un réfrigérant ascendant suffisamment puissant pour condenser les vapeurs entraînées par le gaz carbonique qui se dégage.

On verse dans le ballon 1 750 cm³ d'une solution contenant 250 g. de carbonate. On porte à l'ébullition, puis verse lentement le dibromopentène. L'agitation doit être assez vive pour le maintenir en suspension afin que la réaction soit bien régulière, et le chauffage doit être réduit légèrement. On introduit 460 g. de bromures (2 mol.-g.) en 2 heures, et on poursuit le chauffage et l'agitation jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique. Il reste toujours en fin de réaction une partie huileuse rouge, beaucoup plus dense que la solution, elle-même claire, que l'on sépare par décantation.

Les sels métalliques contenus dans cette solution en même temps que le glycol sont éliminés par une suite de concentrations sous vide et lavages à l'alcool absolu. On obtient finalement un liquide sirupeux, marron foncé que l'on distille très rapidement dans le vide de la trompe afin d'en séparer définitivement les dernières traces minérales et les résines. On recueille 155 g. d'un liquide visqueux d'aspect analogue à la glycérine. Il est rectifié soigneusement sous

15 mm. en évitant les surchauffes qui risquent de le polymériser. On recueille trois fractions :

32 g. de 100° à 120°, 6 g. de 120° à 125°, 111 g. de 125° à 132°.

A cette dernière température le thermomètre monte rapidement. Il reste 5 g. de résidus. La première fraction contient les glycols 1-2 et 3-4 (Prévost).

La dernière rectifiée à nouveau donne 106 g. de glycol passant entre 129° et 130° sous 15 mm. Rendement : 51-52 o/o.

d_4^{21} : 1,023 ; n_D^{21} : 1,4725. R. M. : tr. : 27,96 ; calc. : 27,87.

*Spectre Raman** : 340 (?) 396 (?) 794 (0,5) 814 (0,5) 843 (1) 864 (1) 905 (1) 924 (1) 964 (1) 1010 (1) 1066 (2) 1106 (?) 1151 (0,5) 1210 (0,5) 1292 (3) 1454 (3) 1673 (5).

Pentène-2 diol-1-4 cis ($C_5H_{10}O_2$) $CH_3 - CHOH - CH = CH - CH_2OH$

Dans une fiole à vide d'un litre, 50 g. de pentyne-3 diol-1-4 sont dissous dans 500 cm³ d'alcool absolu. On y ajoute 10 g. de nickel Raney Prolabo conservé sous alcool. Après les manipulations adéquates, on arrête l'hydrogénation lorsque 11 litres d'hydrogène ont été absorbés, ce qui demande environ 1 heure. Le catalyseur est séparé par décantation après avoir laissé le liquide en repos une nuit ; il peut servir à une nouvelle hydrogénation à condition de l'employer tout de suite. Si on n'en a pas l'emploi immédiat il est plus rapide de le séparer par centrifugation.

La solution ainsi recueillie et filtrée avec du talc pour bien éliminer les dernières traces de catalyseur est concentrée sous vide réduit au bain-marie. Le glycol distille facilement sous vide. On élimine 5 g. de tête distillant entre 120°-125° et recueille 38 g. passant entre 125° et 127° abandonnant 5 à 6 g. de queues. Le cœur de la seconde fraction a les constantes suivantes :

Eb_{15} : 126° ; D_4^{18} : 1,017 ; n_D^{18} : 1,4668. R. M. tr. : 27,81 ; calc. : 27,87.

Heptène-2 diol-1-4 cis ($C_7H_{14}O_2$) :

$C_3H_7 - CHOH - CH = CH - CH_2OH$

On l'obtient de la même manière que le glycol précédent par semi-hydrogénation de l'heptyne diol. La vitesse d'hydrogénation est sensiblement la même ainsi que le montre la courbe I de la page 661. La température s'élève d'environ 16°.

Eb_{14} : 138°-139° ; n_D^{17} : 1,4672 ; $n_D^{26,5}$: 1,4640 ; $d^{26,5}$: 1,970. R. M. tr. : 37,05 ; calc. : 37,10.

* Voir le graphique de la page 663.

Décène-2 diol-1-4 cis ($C_{10}H_{20}O_2$) :

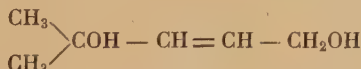
En semi-hydrogénant le décène diol, on obtient de même le glycol éthylénique en C_{10} à chaîne linéaire, avec un rendement de 80 o/o.

Eb_{13} : 167° ; D_4^{22} : 0,930 ; n_D^{22} : 1,4640. R. M. tr. : 51,03 ; calc. : 50,96.

*Spectre Raman**. — Le spectre présente un fond continu important, mais on peut néanmoins pointer les raies suivantes : 1 079 (0,5) 1 129 (0,5) 1 300 (1) 1 437 (5) 1 458 (2) 1 660 (4).

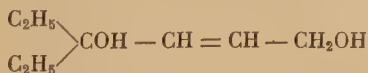
Phényl-4 butène-2 diol-1-4 cis ($C_{10}H_{12}O_2$) :

Dans 500 cm^3 d'alcool absolu sont dissous 81 g. de phényl-4 butyne-2 diol-1-4 (1/2 mol.-g.). L'hydrogénation en présence de 10 g. de nickel Raney a lieu en 1 heure environ. On arrête lorsque 11 litres d'hydrogène ont été absorbés. La température s'est élevée de 13° à 28° . On élimine l'alcool par distillation sous vide réduit. Le résidu cristallise. Après deux recristallisations du benzène bouillant on obtient 70 g. de fines aiguilles blanches fondant à 75° .

Méthyl-4 pentène-2 diol-1-4 cis ($C_6H_{12}O_2$) :

Ce glycol éthylénique est particulièrement fragile, aussi doit-on prendre de grandes précautions pour éliminer toute trace d'alumine ou de nickel avant sa distillation. Malgré tout il semble qu'il se déshydrate légèrement au cours de sa distillation sous 14 mm. car le produit obtenu est assez odorant.

Eb_{14} : 119° - 120° ; D_4^{17} : 0,990 ; n^{17} : 1,472. R. M. tr. : 32,8 ; calc. : 32,49.

Ethyl-4 hexène-2 diol-1-4 cis ($C_8H_{16}O_2$) :

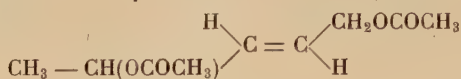
Beaucoup plus stable que le précédent, ce glycol se rectifie bien plus facilement après semi-hydrogénation du glycol acétylénique correspondant.

Eb_{17} : 133° - 134° ; D_3^{15} : 0,974 ; n^{15} : 1,4738. R. M. tr. : 41,56 ; calc. : 41,72.

* Voir le graphique de la page 663.

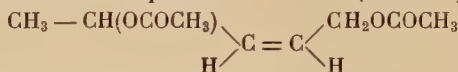
DÉRIVÉS DIACÉTYLÉS DES GLYCOLS ÉTHYLÉNIQUES

Ces diacétines sont obtenues par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu, sur les glycols correspondants.

Diacétine du pentène diol trans ($C_9H_{14}O_4$) :

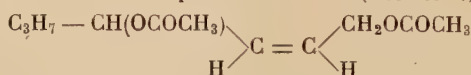
Eb_{13} : 114° ; $\text{D}_4^{20,5}$: 1,0518 ; $n_D^{20,5}$: 1,4403.

Spectre Raman * : 339 (1) 400 (0,5) 634 (2) 652 (1) 837 (1) 852 (3) 886 (0,5) 961 (1) 1031 (2) 1048 (2) 1134 (?) 1171 (1) 1230 (1) 1305 (5) 1378 (1) 1453 (6) 1680 (9) 1740 (4).

Diacétine du pentène diol cis ($C_9H_{14}O_4$) :

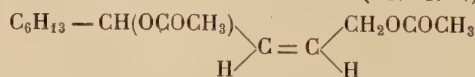
Eb_{13} : 109°-110° ; $\text{D}_4^{20,5}$: 1,0504 ; $n_D^{20,5}$: 1,4375.

Spectre Raman * : 321 (1,5) 374 (0,5) 610 (0,5) 636 (3) 845 (4) 882 (0,5) 903 (0,5) 953 (1) 985 (?) 1029 (3) 1060 (0,5) 1130 (1) 1171 (1) 1251 (3) 1278 (1) 1305 (?) 1328 (1) 1373 (0,5) 1453 (5) 1665 (8) 1739 (4).

Diacétine de l'heptène diol cis ($C_{11}H_{18}O_4$) :

Eb_{14} : 128° ; 950/4-5 mm. ; $\text{D}_4^{20,5}$: 1,0030 ; $n_D^{20,5}$: 1,4380.

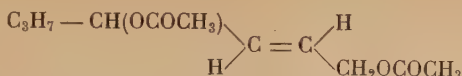
Spectre Raman * : 312 (1) 330 (0,5) 393 (?) 608 (0,5) 637 (3) 839 (2) 898 (1) 922 (1) 976 (0,5) 1025 (2) 1055 (0,5) 1086 (0,5) 1131-1167 (0,5) 1241-1260 (1) 1300 (1) 1320 (0,5) 1445 (5) 1665 (6) 1739 (4).

Diacétine du décène diol cis : ($C_{14}H_{24}O_4$)

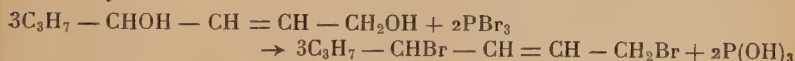
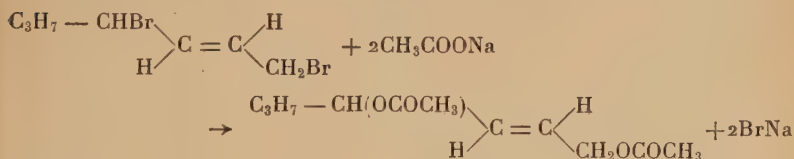
Eb_{13} : 162° , D_4^{23} : 0,9697 ; n_D^{23} : 1,4422. R. M. tr. : 69,9 ; calc. : 69,7.

Spectre Raman * : 634 (1,5) 841 (1,5) 897 (0,5) 967 (0,5) 1027 (1) 1086 (0,5) 1131 (0,5) 1237-1269 (0,5) 1304 (3) 1438 (5) 1458 (2) 1666 (4) 1739 (2,5).

* Voir le graphique de la page 663.

Diacétine de l'heptène diol trans ($C_{11}H_{18}O_4$) :

Nous avons réalisé principalement la chaîne de réactions suivante à partir de l'heptène diol cis.

Estérification :*Isomérisation :**Action de l'acétate de sodium :*

1) *Estérification par le tribromure de phosphore.* — Dans un ballon de 250 cm³, refroidi extérieurement par un bain d'eau froide, est versée une solution de 50 g. de tribromure de phosphore fraîchement distillé dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. L'heptène diol (33 g.) est introduit lentement dans le ballon tout en agitant de façon que la température se maintienne aux environs de 25°. La réaction est instantanée. On laisse reposer un quart d'heure, sépare la plus grande partie des matières phosphoreuses, puis lave plusieurs fois à l'eau la couche tétrachlorocarbonique. Après séchage sur chlorure de calcium, le tétrachlorure est éliminé au bain-marie sous pression réduite. Enfin, il distille sous 15 mm. presque entièrement à 113°, 60 g. de dibromure, liquide incolore, dense, assez mobile et très lacrymogène. Une seconde distillation donne 55 g. de dibromure pur, très vraisemblablement cis.

Eb_{15} : 113° ; D_4^{18} : 1,5388 ; n_D^{18} : 1,5272. R. M. tr. : 51,1 ; calc. : 49,6.

Anal. : Tr. o/o : Br, 62,15 (saponification). — Calc. : Br, 62,50.

2) *Isomérisation par la chaleur du dibromure cis en dibromure trans.* — Le dibromo-1-4 heptène-2 cis dissous avec 100 cm³ de xylène sec dans un ballon à col long de 250 cm³ est porté sur bain de sable électrique à la température d'ébullition du xylène durant 3 heures. Le liquide a légèrement bruni. On élimine alors le solvant par distillation sous le vide de la trompe à eau.

3) *Action de l'acétate de sodium.* — On ne distille pas le produit brun noir restant dans le ballon, mais on ajoute 100 cm³ d'acide acétique glacial et 45 g. d'acétate de sodium fondu. Le mélange est porté lentement à sa température d'ébullition. Il devient homogène, puis rapidement du bromure de sodium se précipite en même temps que l'ébullition s'entretient d'elle-même. On laisse encore 1 heure à l'ébullition, puis distille l'acide acétique sous vide réduit. Le résidu est repris avec 2 fois 50 cm³ de benzène. Les solutions benzéniques sont concentrées. La rectification sous 14 mm. des produits restant donne 3 fractions :

Température inférieure à 110°.	3 g.
» de 110° à 125°.	12 g.
» de 125° à 135°.	33 g.

Un second tour permet d'éliminer une fraction de tête à une température inférieure à 115° qui contient encore du brome.

On recueille une fraction distillant principalement à 116°-117° non bromée et surtout 28 g. distillant à 131° sous 14 mm. de mercure.

Les indices de saponification pour ces deux fractions sont respectivement égaux à 522,2 et 522,7 (indice calculé pour deux groupes-ments acétyles 523,3), les poids moléculaires sont donc 214,4 et 214,2. Nous devons être en présence de deux isomères. La constitution trans du dernier composé est suffisamment indiquée par l'analogie de son spectre Raman avec celui de la diacétine du pentène diol trans, principalement en ce qui concerne la raie 1678.

Spectre Raman : 318 (1) 265 (?) 398 (?) 608 (0,5) 638 (3) 799 (0,5) 836 (2) 897 (1) 921 (1) 966 (0,5) 1026 (3) 1054 (0,5), 1090 (1) 1142 (0,5) 1168 (1) 1212-1255 (1) 1303 (4) 1445 (6) 1678 (8) 1739 (4).

Nous rappelons les constantes de ce corps :

E_{b14} : 131°; $D_4^{20,5}$: 1,0051; $n_D^{20,5}$: 1,4428.

GLYCOLS SATURÉS

En fixant deux molécules d'hydrogène sur les glycols acétyléniques, en présence de nickel Raney, on obtient très facilement les glycols saturés avec des rendements presque quantitatifs.

Heptanediol-1-4 ($C_7H_{16}O_2$) : $C_3H_7-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OH$

E_{b14} : 136°-137°; D_4^{15} : 0,957; n_{15} : 1,4537. R. M. tr. : 37,3; calc. : 37,5.

Liquide incolore que nous n'avons pu faire cristalliser.

Décane diol-1-4 ($C_{10}H_{22}O_2$) : $C_6H_{13}-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OH$

E_{b13} : 175°; D_4^{20} : 0,9176; n_D^{20} : 1,4550. R. M. tr. : 51,45; calc. : 51,45.

* Voir le graphique de la page 663.

Ce liquide incolore de grande viscosité abandonné plusieurs mois à la température ordinaire s'est pris entièrement en masse donnant de fines aiguilles cristallines fondant à 26°-27°.

Phényl-4 butane diol-1-4 ($C_{10}H_{14}O_2$) :



Fines aiguilles fondant à 65°-66°.

Anal. : Tr. o/o : C, 72,5 ; H, 8,5. — Calc. : C, 72,3 ; H, 8,4.

Ethyl-4 hexane diol-1-4 ($C_8H_{18}O_2$) :



Eb_{17-18} : 136° ; D_4^{19} : 0,9704 ; n_D^{19} : 1,4653.

CHAPITRE III

DÉSHYDRATATION DES γ GLYCOLS ÉTHYLÉNIQUES

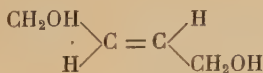
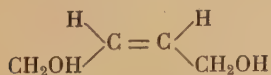
Partie théorique.

La déshydratation en milieu acide des glycols éthyléniques du type :



a fait l'objet de récents travaux mentionnant des résultats différents selon la nature des radicaux, quelquefois même contradictoires.

Le cas le plus simple est celui où $R^I R^{II} R^{III} R^{IV}$ sont des atomes d'hydrogène. C'est le cas des butènes diols cis et trans étudiés par MM. Ch. Prévost ⁽²⁰⁾ et A. Valette ⁽²¹⁾ :



Le butène diol trans se déshydrate en donnant uniquement l'aldéhyde crotonique trans avec un rendement de 80 o/o ⁽²¹⁾.

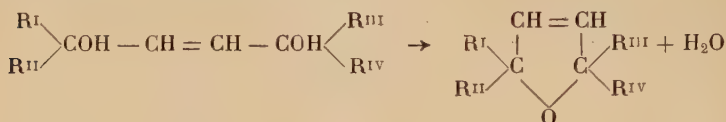
⁽²⁰⁾ Ch. PRÉVOST, *Comptes Rendus*, 1926, 183, 1292 ; *Ann. Chim. et Phys.*, 1928, 10,

412.

⁽²¹⁾ A. VALETTE, *Ann. Chim.*, 1948 [12], 3, 644-678.

Le butène diol cis donne dans les mêmes conditions un mélange d'aldéhyde crotonique trans (65 o/o) et de dihydrofuranne (35 o/o)⁽²¹⁾.

Les glycols éthyléniques bitertiaires conduisent principalement aux oxydes internes dihydrofuranniques correspondants⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ en même temps qu'il se forme des carbures triéthyléniques⁽¹⁶⁾ par déshydratation plus poussée :



Quant aux glycols éthyléniques non bitertiaires, ils donnent des aldéhydes et des cétones α et β éthyléniques⁽¹⁶⁾ ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾ selon qu'une des fonctions alcools est primaire ou secondaire. La déshydratation d'un glycol secondaire tertiaire effectuée par N. Lozac'h a cependant donné l'oxyde interne⁽¹⁶⁾. L'auteur n'indique pas les rendements.

Ces différents comportements des glycols peuvent être dus aux différences dans la nature de leurs fonctions alcools ou bien à l'isomérisie cis-trans de la liaison éthylénique. Nous avons pu montrer en déshydratant quelques glycols primaires secondaires et primaires tertiaires que le phénomène est principalement commandé par la nature des fonctions alcools (cependant seuls les glycols cis donnent des époxydes γ).

DÉSHYDRATATION DES γ GLYCOLS PRIMAIRES SECONDAIRES. — Les déshydratations ont été réalisées avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (1 à 5 o/o) à l'ébullition. La concentration était maintenue constante par addition d'eau en cours d'opération et les glycols étaient introduits très lentement de manière que les produits de déshydratation puissent être entraînés par la vapeur d'eau au fur et à mesure de leur formation. De cette façon on évitait au maximum la polymérisation ou l'isomérisation des produits formés.

La déshydratation des pentènes diols cis et trans a donné des résultats presque identiques, produisant avec un rendement de 70-75 o/o un mélange d'aldéhydes α et β éthyléniques⁽²⁶⁾. Nous avons pu cependant déceler des traces de méthyldihydrofuranne dans le cas du

⁽²²⁾ Y. S. SALKIND, *Ber. Chem. Gesells.*, 1923, 56, 187.

⁽²³⁾ BOURGUEL et RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], 47, 173.

⁽²⁴⁾ BLOMQUIST et MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1655.

⁽²⁵⁾ BURKARDT et HINDLEY, *J. Chem. Soc.*, 1938, 989.

⁽²⁶⁾ Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1944 [5], 11, 219.

⁽²⁷⁾ SHÉPARD et JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4385.

glycol cis, alors qu'il n'a pas été possible de le mettre en évidence en déshydratant le glycol trans.

La déshydratation de l'heptène-2 diol-1-4 cis nous a donné : une fraction aldéhydique, mélange d'aldéhyde α et β éthylénique avec un rendement de 60-65 o/o, une fraction hydrocarbonée triéthylénique (3 o/o) et environ 2,5 o/o d'oxyde cyclique.

Le décène-2 diol-1-4 cis s'est déshydraté en donnant un peu plus de dérivé furannique et d'hydrocarbure triéthylénique, mais la fraction principale était toujours aldéhydique.

De même que le butène diol trans ⁽²¹⁾, le pentène diol trans ne donne pas de composé hétérocyclique. Cependant le butène diol cis fournit une proportion en dihydrofuranne beaucoup plus importante que ses homologues supérieurs. Cela peut s'expliquer si l'on considère que les deux fonctions alcools étant identiques, la nature de la liaison éthylénique prend alors une importance relative beaucoup plus grande. Un raisonnement analogue peut être fait dans le cas des glycols bitertiaires.

La condensation en carbone du radical a une influence sur la formation des produits de réactions accessoires. On constate en effet une augmentation de la production de carbures et de dérivés furaniques avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. C'est peut-être dû à une diminution de la solubilité des glycols dans le milieu réactionnel ce qui diminuerait la vitesse de la réaction principale.

Glycols primaires secondaires	Dérivés dihydrofuranniques	Carbones triéthyléniques
C ₅ cis	traces	traces
C ₇ cis	2 o/o	3 o/o
C ₁₀ cis	4-5 »	7 »

Les résultats de la réaction sont également sensibles aux variations de la concentration en acide de la solution.

Lorsqu'on augmente la concentration en acide sulfurique on constate une plus grande formation de résine ainsi qu'une diminution de la proportion d'aldéhyde β éthylénique dans la fraction aldéhydique. Quant aux réactions accessoires elles ne subissent pour ainsi dire pas de modification.

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants pour une opération qui devrait donner en théorie 100 g. d'aldéhyde.

Pentène-2 diol-1-4 trans.

Solution de SO_4H_2 à o/o	Produits déshydratés	Proportion en aldéhydes		Produits de condensation supérieurs
		α	β	
2 o/o	90 o/o	55 o/o	20 o/o	15 o/o
5 »	80 »	55 »	10 »	15 »

Heptène-2 diol-1-4 cis.

Solution de SO_4H_2 à o/o	Produits déshydratés	Mélange de carbure et oxyde interne	Proportion en aldéhyde		Produits de condensation supérieurs
			α	β	
2 o/o	80 o/o	5 o/o	40 o/o	20 o/o	15 o/o
10 »	70 »	5 »	40 »	10 »	15 »

La vitesse d'introduction des glycols et la température de réaction étant pratiquement les mêmes, les différences observées sont dues à la variation de la concentration des ions H^+ . Le phénomène principal, c'est-à-dire la formation d'aldéhydes, serait provoqué par ces ions, alors que les carbures et dérivés furanniques se formeraient par un mécanisme différent analogue à celui qui doit avoir lieu dans la déshydratation des glycols saturés, déshydratation du butane diol en tétrahydrofuranne puis butadiène par exemple.

En reprenant les théories de la synionie et de la prototropie généralisée⁽²⁸⁾, nous pouvons appliquer à l'ensemble des dérivés cis et trans un raisonnement analogue à celui proposé par M. Ch. Prévost au cas de la déshydratation du pentène diol trans⁽²⁶⁾.

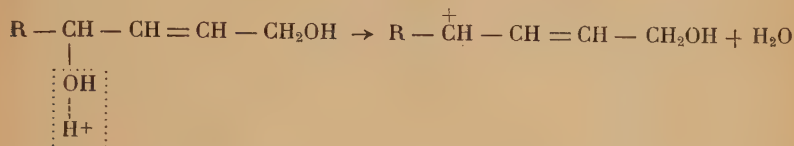
Des deux fonctions alcools, l'oxhydrile secondaire est le plus labile. D'autre part les ions H^+ en solution⁽²⁹⁾ se « complexeraient » de

⁽²⁸⁾ Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim. et Phys.*, 1928, 10, 110; *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1666.

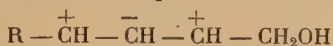
⁽²⁹⁾ E. DARMOIS et G. SUTRA, *Comptes Rendus*, 1946, 222, 1286.

préférence à cet oxydrile secondaire, la fonction alcool primaire ayant plutôt un caractère acide.

A la température à laquelle nous travaillons, les mobilités étant accrues, il s'éliminerait une molécule d'eau ce qui provoquerait la formation d'un pôle :

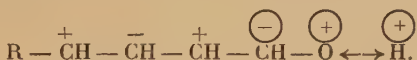


Ce pôle positif placé en α de la double liaison, provoque son ionisation, ce que nous symboliserons par le schéma suivant :

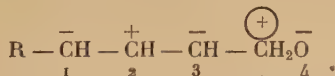


A ces signes correspond un orbide électronique saturé ou non, c'est-à-dire dilaté ou contracté, ou encore une densité électronique inférieure ou supérieure à la valeur normale.

Par l'intermédiaire de la double liaison la polarité induite sur le carbone primaire provoquerait l'ionisation de l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle :



Mais dès que le proton H^+ s'est éloigné de l'atome d'oxygène, il apparaît sur ce dernier un pôle négatif, ce qui provoque le renversement des polarités. On obtient alors l'ion tétrapolaire :

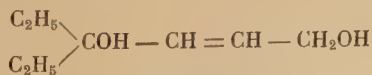


qui par réarrangement prototropique conduit à l'aldéhyde α ou β éthylénique, selon qu'un proton issu du groupe CH_2 neutralise le pôle 1 ou 3 :



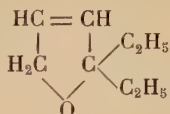
DÉSHYDRATATION DES GLYCOLS PRIMAIRES TERTIAIRES. — Nous avons conduit la déshydratation de la même manière que celle des glycols précédents. Elle est alors beaucoup plus rapide.

Nous avons déshydraté uniquement des glycols cis, et principalement l'éthyl-4 hexène-2 diol-1-4 :

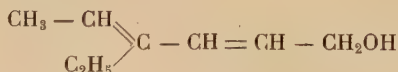


Nous pensions obtenir comme précédemment une grande proportion d'aldéhydes, mais les deux fractions les plus importantes furent

constituées par le diéthylidihydrofuranne (23 o/o des produits entraînés par la vapeur):



et un alcool diéthylénique (18 o/o) facilement polymérisable, possédant vraisemblablement la formule suivante :



qui s'acétyle facilement. Le produit d'acétylation absorbe, en présence de nickel Raney, deux molécules d'hydrogène par molécule d'acétine.

Enfin la fraction aldéhydique est constituée par un mélange des deux aldéhydes α et β éthyléniques, mais elle ne constitue que 12 o/o des produits entraînés.

La réaction paraît donc plus complexe et la formation d'alcool diéthylénique est un phénomène nouveau. Il se pourrait qu'il s'en forme également dans le cas de la déshydratation des glycols primaires secondaires, mais en faible quantité et nous ne les avons pas décelés.

Il faut alors admettre que l'élimination de l'hydroxyle tertiaire se fait si facilement qu'elle ne cause pas l'ionisation de la double liaison. En d'autres termes l'atome de carbone tertiaire suffisamment ramifié, subit très peu de déformation après départ de l'hydroxyle.

Il serait intéressant de savoir comment se déshydratent les glycols saturés correspondants. Ils doivent vraisemblablement donner des résultats analogues à la liaison éthylénique près.

EN RÉSUMÉ. — Selon que la double liaison « s'ionise » ou non, les glycols éthyléniques se déshydratent en donnant principalement : soit un mélange d'aldéhydes α et β éthyléniques ; soit l'étheroxyde interne ou dans le cas des glycols primaires tertiaires également un alcool diéthylénique.

La nature de la double liaison joue un rôle secondaire. La position cis permet en outre la formation d'un peu de dérivé furannique.

Les difficultés de préparation des glycols éthyléniques trans ne nous ont pas permis d'étudier le phénomène en ce qui concerne l'influence de cette structure trans, particulièrement dans le cas des glycols primaires tertiaires.

Partie expérimentale.

Déshydratation du pentène-2 diol-1-4 trans. — Nous décrirons en détail cette manipulation qui se répète pour les déshydratations suivantes. La réaction se fait dans un appareil à distiller constitué par un ballon de Wurtz de 3 litres à col long dont la tubulure est prolongée par un réfrigérant à pointes très efficace. Le glycol est introduit dans le ballon par une ampoule à robinet dont la tige d'écoulement plonge dans la colonne de vapeur constituée par le col. Une allonge adaptée à la sortie du réfrigérant permet aux liquides condensés de s'écouler dans un vase florentin de 500 cm³ où les deux phases se séparent.

On porte à l'ébullition 1 500 cm³ d'une solution aqueuse sulfurique à 2 o/o. Tout en maintenant l'ébullition assez vive, le glycol est introduit lentement par fractions de 10 g. (durée 10 minutes) puis on ajoute la quantité d'eau équivalente à celle qui a distillé. On maintient ainsi la concentration en acide sulfurique à une valeur sensiblement constante.

La réaction est assez rapide car en un quart d'heure, les 10 g. de glycol ont à peu près complètement réagi, le distillat est alors fort peu trouble. Lorsqu'il est devenu homogène, on recommence avec une nouvelle fraction de glycol.

En 6 heures, 306 g. (3 mol.-g.) ont réagi. L'ébullition est encore poursuivie une demi-heure sans ajouter d'eau. On a distillé 4,5 à 5 litres d'eau. Il surnage une huile jaune d'odeur piquante, que l'on sèche sur chlorure de calcium (poids sec 80 g.). Pendant ce temps la couche aqueuse recueillie à la sortie du vase florentin est rectifiée, car elle dissout une grosse fraction des produits de déshydratation. Le distillat hétérogène passe entre 85° et 100°. La couche organique est séparée, séchée sur Cl₂Ca, la couche aqueuse est à nouveau rectifiée. On sépare ainsi 125 g. d'un liquide très mobile presque incolore, d'odeur piquante.

Les couches organiques sont rectifiées séparément.

Pressions	Températures	Fraction décantée (80 g.)	Fraction rectifiée (125 g.)
12 cm. de Hg	$T < 65^{\circ}$	25 g.	65 g.
12 cm. de Hg	$65^{\circ} < T < 75^{\circ}$	32 g.	47 g.
15 mm. de Hg	$T \leq 125^{\circ}$	11 g.	7 g.
Résidus		10 g.	5 g.

Les constituants les plus volatils sont les plus solubles dans l'eau. Les fractions passant aux mêmes températures sont réunies et rec-

tifiées sous la pression atmosphérique. Après plusieurs tours on recueille :

Fraction I.	105°-106°	45 g. aldéhydique	D_4^{14} 0,858 ; n_D^{14} : 1,4248
Fraction II.	123°	125 g. aldéhydique	D_4^{14} 0,860 ; n_D^{14} : 1,4450

Les résidus distillent à température beaucoup plus élevée, entre 75° et 120° sous 15 mm. Ils n'ont pas de réaction aldéhydique ni alcoolique. Les têtes incolores de ces résidus sont assez odorantes. La rectification ne présentant pas de palier net, nous n'avons pas approfondi l'étude de leur constitution.

Les deux fractions aldéhydiques représentent environ 75 o/o des produits entraînés par la vapeur d'eau. Leurs constantes physiques permettent de les identifier avec celles déjà obtenues par M. le Professeur Ch. Prévost qui a démontré leur constitution.

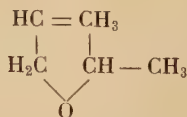
Cesont le pentène-3 al-1 (fraction I) et le pentène-2 al-1 (fraction II).

La vérification de leur constitution et l'étude comparée de certaines de leurs propriétés feront l'objet du chapitre suivant (p. 686).

Nous supposerons de même que les deux fractions aldéhydiques obtenues dans la déshydratation des glycols homologues sont les aldéhydes α et β éthyléniques correspondants, ce qui sera vérifié au chapitre suivant, et mentionnerons seulement leur point d'ébullition et leurs proportions respectives.

Déshydratation du pentène-2 diol-1-4 cis. — La réaction a été conduite de la même manière mais sur une quantité beaucoup plus faible. La rectification était faite directement sous la pression atmosphérique. De cette façon on évitait au maximum le risque de volatilisation de traces de produits de tête.

50 g. de glycol ont donné quelques gouttes seulement d'un liquide d'odeur camphrée non aldéhydique donnant un précipité avec l'acide ferrocyanhydrique, vraisemblablement des traces de méthylidihydrofuranne :



Tout de suite après passe une fraction aldéhydique, mélange de pentène-2 et pentène-3 al. Une rectification soignée permet de séparer 5 g. à 106° et 20 g. à 123° : composés identiques aux deux aldéhydes précédents.

Déshydratation de l'heptène-2 diol-1-4. — On utilise le même appareil que précédemment, mais les produits de déshydratation étant insolubles dans l'eau, celle-ci est réintroduite dans l'appareil à

mesure qu'elle se sépare. La concentration en acide reste alors sensiblement constante et égale à environ 2 o/o.

Le glycol éthylénique est introduit lentement par fraction de 10 g. Il faut environ 8 à 9 heures pour déshydrater une molécule-gramme (130 g.) de glycol. On arrête lorsque la vapeur n'entraîne pratiquement plus rien. On a recueilli alors 83 g. d'un liquide jaune assez odorant. Afin d'éviter toute isomérisation ultérieure par la chaleur, les constituants de ce liquide sont séparés par rectification à température la plus basse possible.

Une première rectification sous 17 mm. avec une colonne Crismer (50 cm.) bien calorifugée, les ballons récepteurs étant maintenus dans la glace, donne les résultats suivants :

Température inférieure à 40°	10 g. non aldéhydique
» comprise entre 40° et 50°	18 g. {
» » » 50° et 60°	19 g. { aldéhydique
» » » 60° et 70°	16 g. {
» » » 70° et 140°	8 g. non aldéhydique
Résidus	10 g.

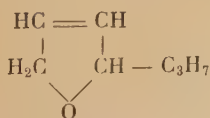
Après plusieurs tours de distillation on recueille aux paliers suivants :

Fraction I : 55°-57° sous 10 cm. de Hg.	3 g. non aldéhydique
» II : 64°-65° » 10 cm. »	2,5 g. non aldéhydique
» III : 45°-46° » 15 mm. »	17 g. aldéhydique
» IV : 61°-62° » 15 mm. »	35 g. aldéhydique
» V : Résidus non aldéhydiques partiellement distillables.	

Les résidus constituant la fraction V ne donnant pas de palier, nous n'avons pas cherché à établir leur constitution.

Les fractions aldéhydiques III et IV seront étudiées au chapitre suivant.

La fraction II non aldéhydique a une forte tension de vapeur et une odeur camphrée très pénétrante. Elle donne un précipité cristallin abondant avec l'acide ferrocyanhydrique, réaction caractéristique des hétérocycles oxygénés. Elle fixe en présence de nickel Raney 625 cm³ d'hydrogène sous la pression ordinaire à 22°, pour 2,5 g. de corps. Si l'on admet que sa molécule ne contient qu'une seule double liaison, son poids moléculaire serait de l'ordre d'une centaine de grammes, chiffre très en accord avec celui du propyldihydrofuranne (111 g.) :



Les trop faibles quantités de produit obtenues ne nous ont pas permis de déterminer sa densité avec précision. Nous en avons cependant pris l'indice n_D^{47} : 1,4850.

La fraction I elle aussi non aldéhydique distille entre 110° et 115° sous la pression ordinaire. Elle présente un indice assez élevé n_D^{21} : 1,5155, et 3 g. fixent en présence de nickel Raney 2,100 cm³ d'hydrogène, ce qui suppose la présence de trois liaisons éthyléniques par molécule de l'ordre de 90 g. Cette fraction est donc principalement constituée par un mélange de carbures triéthyléniques.

Déshydratation du décène-2 diol-1-4. — De la même manière que pour le glycol précédent (acide à 2 o/o) nous avons déshydraté une molécule-gramme (172 g.) de décène diol. Mais la réaction est encore plus lente. Il faut environ 20 heures pour que la vapeur n'entraîne plus rien. On recueille alors 131 g. de produits entraînés et 22 g. d'huile rouge restée dans le ballon. Une première rectification des produits entraînés donne sous 18 mm. :

A température inférieure à 90°	13 g. non aldéhydique
Température comprise entre 90° et 105°	15 g. aldéhydique
» » » 105° et 125°	69 g. aldéhydique
» » » 125° et 200°	19 g. non aldéhydique
Résidus	15 g.

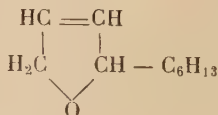
Après plusieurs tours sous 13 mm. on obtient les fractions suivantes :

Fraction I : 73° - 74°	8 g. non aldéhydique
» II : 83° - 84°	6 g. non aldéhydique
» III : 91° - 92°	16 g. aldéhydique
» IV : 107° - 108°	65 g. aldéhydique
» V : Résidus dont 14 g. distillables.	

Comme précédemment nous n'avons pas étudié spécialement la fraction V. L'examen des fractions IV et III sera fait au chapitre suivant.

La fraction II incolore, assez mobile, possède une forte odeur de verdure. Elle ne donne pas de cristaux avec l'acide ferrocyanhydrique contrairement aux autres fractions dihydrofuranniques (phénomène déjà constaté par M. Riobé à partir des homologues supérieurs du butyl dihydropyranne).

Par hydrogénation catalytique, 5 g. fixent 800 cm³ d'hydrogène à 20° sous 760 mm. de mercure. En supposant une seule double liaison dans la molécule, le poids moléculaire calculé est égal à 150 g. chiffre très proche du poids moléculaire de l'hexyldihydrofuranne (154 g.) :



Cette fraction présente les constantes suivantes :

Eb : 83°-84° ; D_4^{17} : 0,850 ; n_D^{17} : 1,4455. R. M. tr. : 48,2 ; calc. : 47,3.

Le produit d'hydrogénation, l' α hexyltétrahydrofuranne a les constantes suivantes :

Eb₁₃ : 80°-82° ; D_4^{16} : 0,804 ; n_D^{16} : 1,4358. R. M. tr. : 48,5 ; calc. : 47,8.

Anal. : Tr. o/o : C, 77,1 ; H, 12,95. — Calc. : C, 76,92 ; H, 12,83.

La fraction I a un indice de réfraction très élevé pour une faible densité : D_4^{22} : 0,799 ; n_D^{22} : 1,5072.

Spectre Raman (très intense) : 866 (0,5) 893 (2) 945 (2) 973 (0,5) 1 054 (0,5) 1 075 (1) 1 110 (2) 1 169 (10) 1 199 (4) 1 236 (3) 1 265 (2) 1 295 (2) 1 394 (2) 1 415 (1) 1 447 (0,5) 1 532 (0,5) 1 569 (1) 1 631 (15) pose 24 heures.

Par hydrogénation catalytique 8 g. fixent 4,100 litres d'hydrogène à 18° sous la pression atmosphérique, soit environ 3 molécules d'hydrogène pour 1 molécule de carbure en C₁₀.

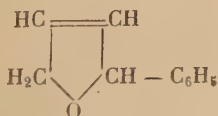
Le produit hydrogéné présente les constantes suivantes : Eb₇₆₀ : 172°-173° ; D_4^{17} : 0,736 ; n_D^{17} : 1,411, très proches de celles du décane normal, cependant un peu plus élevées, en ce qui concerne la densité et l'indice. L'hydrogénation n'était peut-être pas complète. Elle est en effet très lente vers la fin.

Déshydratation du phényl-4 butène-2 diol-1-4. — Ce composé étant cristallisé, nous avons modifié légèrement l'appareil en remplaçant l'ampoule à robinet par un large tube dont l'extrémité est fermée par un bouchon. En introduisant rapidement dans le tube quelques grammes de cristaux et remplaçant aussitôt le bouchon, nous avons pu faire réagir petit à petit 55 g. de glycol (1/3 mol.-g.). La réaction a duré 10 heures. La phase organique est cette fois plus lourde que l'eau qu'on sépare par trop-plein et renvoie dans l'appareil à distiller. En fin de déshydratation on a recueilli 25 g. d'un liquide jaune dont nous avons séparé assez facilement sous 15-16 mm. 2 fractions. La première, 5 g., non aldéhydique passe à 104°, la seconde, plus importante, 14 g. à 128°-129° ; elle est aldéhydique.

Nous n'avons obtenu dans ce cas qu'une seule fraction aldéhydique. Quant à la première fraction incolore, elle s'altère lentement à l'air en jaunissant. Ses constantes sont les suivantes : D_4^{19} : 1,0472 ; n_D^{19} : 1,5443.

Anal. : Tr. o/o : C, 82,25 ; H, 7,00. — Calc. : C, 82,19 ; H, 6,84.

Les valeurs calculées sont les compositions centésimales du phényl-dihydrofuranne :



Déshydratation du méthyl-4 pentène-2 diol-1-4. — Nous ne disposions que d'une très petite quantité de ce glycol. La déshydratation de 50 g. a donné après rectification de la couche aqueuse, relargage et séchage des couches organiques, sur chlorure de calcium, 25 g. d'un liquide jaune très odorant. Par rectification sous la pression atmosphérique nous avons recueilli trois fractions.

Tout d'abord à 93°, 1 g. d'un produit très odorant qui donne un précipité cristallin avec l'acide ferrocyanhydrique. Par analogie avec les réactions précédentes, nous pensons être en présence du diméthyl-dihydrofuranne dont voici les constantes approximatives : D_4^{14} : 0,837 ; n_D^{14} : 1,414.

Ensuite deux fractions aldéhydiques : l'une passant à 122°-123° (2 g.), l'autre plus importante, 9 g., distillant entre 134° et 135°.

Si l'on pousse la distillation le produit restant dans le ballon perd de l'eau qui distille tandis que le résidu non aldéhydique se polymérise. En distillant la dernière fraction dans le vide, nous aurions peut-être pu isoler l'alcool diéthylénique comme nous avons pu le faire avec l'homologue supérieur.

Déshydratation de l'éthyl-4 hexène-2 diol-1-4. — La déshydratation de ce glycol se fait très facilement. Ainsi de la même manière que précédemment 130 g. de glycol sont déshydratés en 5 heures et demie. Les produits de déshydratation sont insolubles dans l'eau qui peut être réintroduite dans le ballon à distiller. On recueille 100 g. d'une huile jaune qui surnage la couche aqueuse.

Une première rectification sous 17 mm. permet de séparer trois fractions :

28 g. à température inférieure à 50°, non aldéhydique.

15 g. à la température comprise entre 50° et 85°, aldéhydique.

33 g. à la température comprise entre 85° et 120°, non aldéhydique.

15 g. de résidus non aldéhydiques.

Les deux premières fractions sont redistillées sous la pression ordinaire. On recueille tout à fait en tête, entre 132° et 134°, quelques gouttes d'une substance hydrocarbonée d'indice n_D^{16} : 1,4631 supérieur à celui de la fraction suivante. Nous pensions qu'il s'agit, comme dans le cas de la déshydratation des glycols primaires secondaires, de traces d'un carbure triéthylénique.

La majeure partie, 23 g., distille à 146°. Cette fraction donne un précipité avec l'acide ferrocyanhydrique. Elle possède une odeur forte et très caractéristique des composés furanniques.

Le diéthyl-2-2 dihydrofuranne ainsi formé possède les constantes suivantes :

Eb_{760} : 146° ; $D_4^{16,5}$: 0,8642 ; $n_D^{16,5}$: 1,4380. R. M. tr. : 38,24 ; calc. : 38,12.

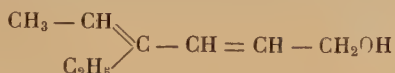
Par hydrogénation dans l'éther en présence de nickel Raney, un dixième de molécule-gramme (12,5 g.) absorbe 2300 cm³ d'hydrogène à 13° sous la pression atmosphérique, soit sensiblement 0,1 mol.-g. d'hydrogène.

Le diéthyl-2-2 tétrahydrofuranne obtenu a les constantes suivantes :

Eb₇₆₀ : 144°-145° ; D₄¹⁵ : 0,8657 ; n_D¹⁵ : 1,4316. R. M. tr. : 38,4 ; calc. : 38,5.

Puis viennent deux fractions aldéhydiques : 3 g. à 154° et 9 g. à 169° qui seront étudiées au chapitre suivant.

Enfin une fraction importante 18 g. passe à 92°-93° sous 17 mm. de mercure. Cette fraction est peu stable à la chaleur. Elle n'est pas aldéhydique, mais réagit très vivement avec le chlorure d'acétyle. Nous pensons être en présence d'un alcool diéthylénique en C₈ présentant vraisemblablement la formule suivante :



dont voici les constantes physiques :

E₁₇ : 92°-93° ; D₄¹⁶ : 0,905 ; n_D¹⁶ : 1,4910. R. M. tr. : 40,3 ; cal. : 39,7.

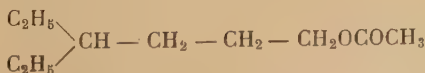
L'exaltation de la réfraction moléculaire doit être due à la conjugaison des doubles liaisons.

Action de l'anhydride acétique sur l'éthyl-4 hexadiène-2-4 ol. — L'alcool précédent (18 g.) est mis en réaction avec l'anhydride acétique (18 g.), en présence de 1 g. d'acétate de sodium fondu, au voisinage de la température d'ébullition du mélange. La réaction entretient d'elle-même l'ébullition qu'on maintient encore une demi-heure, en chauffant légèrement. Après refroidissement on distille dans le vide de la trompe l'acide acétique formé et l'anhydride en excès, puis rapidement l'acétate d'octadiénol. Une seconde rectification sous 17 mm. donne 15 g. d'acétine (Rt 62 o/o). C'est un liquide incolore, mobile, odorant, dont voici les constantes :

Eb₁₇ : 97° ; D₄¹⁶ : 0,932 ; n_D¹⁶ : 1,4700. R. M. tr. : 50,2 ; calc. : 48,98.

L'exaltation de la réfraction moléculaire est ici encore plus marquée.

Hydrogénation de l'acétate d'octadiénol. — L'acétine précédemment obtenue s'hydrogène très facilement dans 75 cm³ d'alcool absolu en présence de nickel Raney à la température et à la pression ordinaires. On obtient avec un rendement presque quantitatif l'acétine de l'éthyl-4 hexanol-1 :



Eb₁₆ : 82° ; D₄¹⁷ : 0,894 ; n_D¹⁷ : 1,4351. R. M. tr. : 50,2 ; calc. : 49,9.

Anal. : Tr. o/o : C, 70,30 ; H, 12,0. — Calc. : C, 69,76 ; H, 11,62.

CHAPITRE IV

CONSTITUTION ET PROPRIÉTÉS
DES ALDÉHYDES α ET β ÉTHYLÉNIQUES

Les aldéhydes obtenus par déshydratation des γ glycols éthyléniques sont pour la plupart inconnus, leurs propriétés vont nous permettre d'en établir les constitutions.

M. Prévost avait déjà montré la position de la double liaison dans le cas des aldéhydes en C_6 ⁽²⁶⁾. Par condensation avec le bromure de méthylmagnésium, il préparait les alcools secondaires α et β éthyléniques qui après passage sur alumine à 300° donnaient : un mélange d'hexadiènes avec l'hexène-3 ol-2 ; un mélange d'aldéhyde acétique et butène-2 avec l'hexène-4 ol-2 ⁽³⁰⁾.

Il avait en outre constaté que les aldéhydes β éthyléniques coloraient le réactif de Schiff en rose alors que les isomères α éthyléniques le coloraient en bleu ⁽²⁶⁾. L'odeur des premiers est plus douce que celle des derniers.

Les points d'ébullition des dérivés α sont supérieurs d'environ 15°.

Les densités sont voisines alors que les indices de réfraction diffèrent.

Les réfractions moléculaires des aldéhydes α éthyléniques présentent une exaltation de plus d'une unité sur celles des aldéhydes β éthyléniques.

Les spectres Raman sont aussi très différents. Les fréquences des raies éthyléniques et carbonyliques se situent à leur place normale, aux environs de 1669 et 1721 pour les aldéhydes β éthyléniques, alors qu'elles sont nettement abaissées dans le cas des aldéhydes α éthyléniques, vers 1637 et 1691. L'intensité moyenne des spectres des derniers est de 5 à 10 fois plus grande que celle des premiers.

Ces différences doivent être attribuées à la conjugaison des fonctions à caractère non saturé. Les aldéhydes β éthyléniques semblent très proches des aldéhydes saturés de même condensation en carbone, à la double liaison près, alors que les aldéhydes α éthyléniques constituent une classe à part.

Nous résumons dans le tableau suivant les propriétés énoncées.

Dans le cas de l'aldéhyde phénylcrotonique, on observe plusieurs raies éthyléniques. La présence du noyau benzénique charge le spectre dans cette région. Mais il n'y a pas trace de raie vers 1721-1724.

⁽³⁰⁾ OU KIUN HOVO, *Th. doc. Univ. Paris*, 1939, 23.

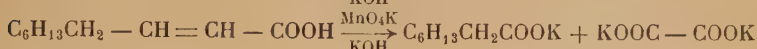
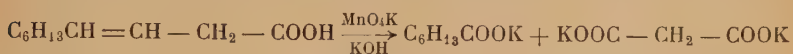
Nombre de carb.	Formules	Temp. d'ébullit.	Temp. ébullit. du saturé	D_4^{20} (°)	t	n_D^t	R. M. { calc. tr. }	Fréq. Raman { C=C C=O }	P. F. semi-carb.
β C_8 α	$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CHO$	106°/760	103°/760	0,858		1,4248	25,0	1 669 1 721	123°
	$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CHO$	124°/760		0,860	14°	1,4450	24,83	1 637	179°
β C_7 α	$C_3H_7 - CH = CH - CH_2 - CHO$	45° 46°/15	48°/17	0,851(6)	15°	1,4348	34,3	1 666 1 723	126°
	$C_3H_7 - (CH_2 - CH = CH - CHO$	61° 62°/15		0,857(5)		1,4567	35,5	1 636 1 690	179°
β C_{10} α	$C_6H_{13} - CH = CH - CH_2 - CHO$	93°-94°/14		0,851(7)	15°	1,4462	48,2	1 666 1 724	123°-124°
	$C_6H_{13} - CH_2 - CH = CH - CHO$	108°/14		0,857(2)		1,4613	47,90	1 636 1 691	168°
β C_6 α	$CH_3 \diagup C \equiv CH - CH_2 - CHO$ $CH_3 \diagdown$	122°/760	121/743	0,862		1,4268	29,2		143°
	$CH_3 \diagup CH - CH = CH - CHO$ $CH_3 \diagdown$	135°/760		0,864	15°	1,4427	29,45		135°
β C_8 α	$C_2H_5 \diagup C \equiv CH - CH_2 - CHO$ $C_2H_5 \diagdown$	154°/760		0,852		1,4385	36,8		151°
	$C_2H_5 \diagup CH - CH = CH - CHO$ $C_2H_5 \diagdown$	169°/760		0,856	16°	1,4556	38,68		142°
C_{10} α	$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CHO$	128°-129°/16		1,023(2)	21°	1,5550		1 685	212°-213°

(*) Les quatrièmes décimales ne sont données qu'à titre indicatif.

l'existence d'un équilibre entre les deux formes α et β éthyléniques ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾.

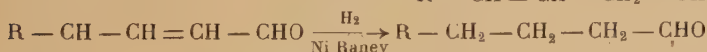
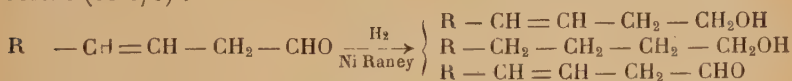
L'oxydation des décène-2 et décène-3 al a donné deux acides éthyléniques inconnus dont on démontre la constitution par oxydation de la double liaison.

Oxydation permanganique. — En milieu alcalin et à froid, nous avons obtenu avec des rendements de 60 à 70 o/o, les acides heptanoïques et octanoïques aisément identifiables :



Ceci suffirait à déterminer la position de la double liaison. Nous avons pu en outre caractériser l'acide malonique resté en solution dans l'eau après extraction à l'éther de l'acide heptylique provenant de l'oxydation du décène-3 al.

Hydrogénation catalytique. — La semi-hydrogénation dans l'éther en présence de nickel Raney donne des résultats très différents avec les deux isomères. Les aldéhydes α éthyléniques conduisent aux aldéhydes saturés avec un rendement d'environ 85 o/o. Les aldéhydes β éthyléniques donnent les mêmes conditions, un mélange d'alcools β éthyléniques (20 o/o) et saturé (40 o/o) et d'aldéhyde non transformé (15 o/o) :



Dans les deux cas l'hydrogénation plus poussée conduit aux alcools saturés.

Les aldéhydes α éthyléniques, en présence de nickel Raney, se comportent comme les carbures érythréniques. On peut admettre qu'il y a fixation d'hydrogène en 1-4. L'énol ainsi formé se transposerait immédiatement en aldéhyde saturé :



Les aldéhydes α éthyléniques se comportent comme les cétones α éthyléniques ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾ qui s'hydrogènent d'abord en cétones saturées.

⁽³⁵⁾ GOLBERG et LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1928, 2350.

⁽³⁶⁾ WOHLGEMUCH, *Ann. Chimie*, 1914 [9], 2, 330.

⁽³⁷⁾ G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1021.

⁽³⁸⁾ M. DELÉPINE et MOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], 4, 31.

Dans les têtes d'une opération de semi-hydrogénation de pentène-3 al, nous avons décelé la trace de dérivé furannique. Nous avons alors pensé que ce pouvait être dû à une isomérisation du pentène-3 ol, par des traces de catalyseur au cours de la distillation. On sait que dans certaines conditions, les alcools β éthyléniques s'isomérisent en α alcoyltétrahydrofurannes ⁽³⁹⁾.

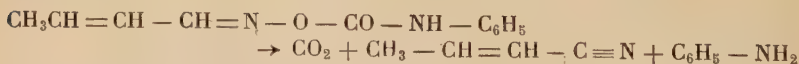
Nous avons alors étudié l'action du nickel Raney sur le pentène-3 ol à l'ébullition. Mais au lieu du méthylidihydrofuranne attendu, nous avons obtenu avec un rendement de 80 o/o du pentanal et une très petite quantité de pentadiène. Cet alcool s'est comporté comme les alcools α éthyléniques qui s'isomérisent en présence de nickel Raney, en aldéhyde saturé de même condensation en carbone ⁽⁴⁰⁾.

Fixation du brome. — En opérant à froid en solution tétrachloro-carbonique diluée, il se fixe exactement deux atomes de brome sur chacun des isomères. Si on concentre la solution dans le vide, les produits obtenus se résinifient dès que le solvant a disparu. Ils sont indistillables et nous n'avons pu isoler les aldéhydes bromés.

Dérivés de la fonction aldéhyde. — Nous avons principalement préparé les semicarbazones et les oximes. Au cours de la préparation de ces derniers, nous avons constaté qu'une huile accompagnait presque toujours la partie cristallisée. Cette huile a le même titre en azote que les cristaux. Nous avons alors pensé que les aldéhydes de départ n'étaient pas purs et qu'un mélange des deux isomères donnait cette huile. Mais un essai effectué avec de l'aldéhyde crotonique très pur, a donné le même résultat. Disposant d'une assez grande quantité de ce corps nous avons pu montrer qu'il existe deux crotonal oximes ⁽⁴¹⁾ fondant à 3° et 121°, probablement les formes anti et syn.

Nous avons préparé les dérivés carbanilés ⁽⁴²⁾ de ces deux formes. La réaction avec l'isocyanate de phényle se fait très aisément et l'on obtient deux dérivés cristallisés fondant à 93° et 108°. Ces corps se décomposent sous l'action de la chaleur en dégageant du gaz carbonique et laissant un résidu constitué par un mélange de nitrile crotonique, d'aniline et diphénylurée.

Le produit fondant bas se décompose déjà lentement à la température ordinaire en donnant presque exclusivement le butène-2 nitrile et l'aniline :



et très peu de diphénylurée.

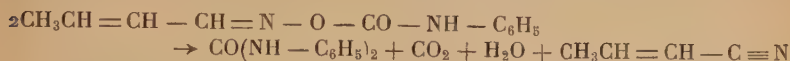
⁽³⁹⁾ H. NORMANT, *Comptes Rendus*, 1948, 226, 1734.

⁽⁴⁰⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], 6, 1592 ; *Comptes Rendus*, 1939, 208, 1319.

⁽⁴¹⁾ M. GOUGE, *Comptes Rendus*, 1947, 225, 637.

⁽⁴²⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], 35, 1330.

Si on effectue la décomposition sur bain-marie à 100°, on obtient, avec les deux isomères, principalement la diphénylurée et presque plus d'aniline :



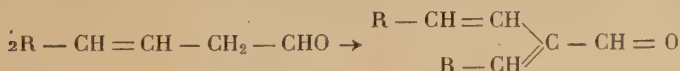
Cependant la décomposition du produit fondant haut est encore lente à cette température. La décomposition des dérivés carbanilés des oximes n'est pas un fait nouveau, puisqu'elle avait déjà été étudiée en vue de déterminer la nature de l'isomérisation des oximes de l'aldéhyde benzoïque ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾.

Isomérisation. — La forme β semble la moins stable. Le pentène-3 al et l'heptène-3 al se polymérisent lentement à la température ordinaire en donnant une résine, alors que les isomères restent inaltérés. Cette polymérisation pourrait ressembler à celle de l'aldéhyde phénylacétique.

En l'absence d'agents alcalins ou acides, il n'y a pas passage d'une forme dans l'autre. En effet, un échantillon de pentène-2 al placé dans un tube Raman et exposé pendant plusieurs jours à la lumière ultraviolette, donne toujours les mêmes raies avec la même intensité. S'il y avait isomérisation le spectre de l'aldéhyde α éthylénique, très intense, devrait apparaître sur des clichés successifs.

Les agents alcalins ou acides provoquent peut-être l'isomérisation de la forme β en α , mais ces aldéhydes se crotonisent très rapidement et il n'est alors plus possible d'observer leur action à ce point de vue.

Crotonisation. — Des essais de crotonisation ont été tentés afin d'obtenir des dérivés à doubles liaisons conjuguées croisées :



Comme on pouvait le prévoir, la crotonisation se poursuit très loin, même en prenant des précautions, en donnant des résines très colorées mais non définies. Il aurait cependant été intéressant de condenser le benzaldéhyde avec les aldéhydes β éthyléniques. Mais le manque de temps et de matière première ne nous ont pas permis de poursuivre ces réactions délicates.

L'ensemble des réactions chimiques envisagées montre que dans les deux cas la molécule est non saturée. La position de la double liaison éthylénique est déterminée aisément par oxydation permanganique.

⁽⁴³⁾ GOLDSCHMIDT, *Ber. Chem. Gesells.*, 1889, 22, 3101.

⁽⁴⁴⁾ BRADY et DUN, *J. Chem. Soc.*, 1916, 409, 655.

La conjugaison des deux groupements non saturés communique aux aldéhydes α éthyléniques des propriétés particulières.

Partie expérimentale.

Pentène-3 al (C_5H_7O) : $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CHO$

Corps liquide, incolore, très mobile, d'odeur piquante.

Eb : 106° ; D_4^{14} : 0,858 ; n_D^{14} : 1,4248.

Spectre Raman (pose 96 heures) : 473 (1) 671 (0,5) 767-796 (0,5) 830 (0,5) 1 038 (1) 1 157 (1) 1 199 (2) 1 306-1 379 (2) 1 453 (3) 1 669 (5) 1 721 (2).

Semicarbazone ($C_6H_{11}ON_3$) : $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH = N - NH - CO - NH_2$. — 3 g. de chlorhydrate de semicarbazide sont dissous dans 10 cm³ d'eau distillée. On ajoute 5 g. d'acétate de sodium cristallisé, filtre la solution et verse 2 g. d'aldéhyde. Le mélange s'échauffe assez rapidement. On refroidit sous un courant d'eau en agitant, laisse reposer une demi-heure et filtre les cristaux blancs obtenus avec un rendement quantitatif. Les cristaux secs sont recristallisés dans un mélange de benzène et éther de pétrole.

F : 123° . *Anal.* : Tr. o/o : N, 33,45. (Kjeldahl). — Calc. : N, 33,60

Oxime (C_6H_9ON) : $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH = N - OH$

Dans un erlenmeyer de 50 cm³ on dissout 2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 5 cm³ d'eau, puis on verse lentement une bouillie de carbonate de sodium (3 g. dans 20 cm³ d'eau). Le dégagement de gaz carbonique étant terminé, on ajoute lentement 2 g. d'aldéhyde en refroidissant par agitation sous un courant d'eau. L'odeur de l'aldéhyde disparaît et il surnage une huile qui cristallise lentement et incomplètement. On laisse en repos 24 heures et après séparation de l'eau dépose la masse sur plaque poreuse. Les cristaux se présentent sous forme de paillettes brillantes. Pt F : 62° .

L'oxime se conserve mal et donne assez rapidement, même en l'absence d'air, une huile colorée.

Phénylhydrazone ($C_{11}H_{14}N_2$) : $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH = N - NH - C_6H_5$. — 5 g. de phénylhydrazine fraîchement distillée sont dissous par 10 cm³ d'éther dans un erlenmeyer de 50 cm³. On ajoute une goutte d'acide acétique puis lentement en refroidissant sous un courant d'eau, 4 g. d'aldéhyde. La solution légèrement jaune, se trouble rapidement. On laisse en repos un quart d'heure puis sèche sur sulfate de sodium anhydre. Le liquide devenu limpide est décanté dans un petit cristalliseur. L'éther est évaporé sous vide. Il reste une huile légèrement rouge qu'on ne peut faire cristalliser.

Ce liquide distille presque entièrement entre 160° et 165° sous 15 mm. Le distillat jaune clair ne cristallise pas.

Anal. : Tr. o/o : N, 16,2. — *Calc.* : N, 16,09.

Un essai de transformation en pyrazoline par chauffage avec de l'acide acétique ⁽⁴⁵⁾ n'a pas donné de résultat concluant.

Pentène-3 oïque ($C_5H_2O_2$) : $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$

L'oxydation de l'aldéhyde en acide a été réalisée par le nitrate d'argent avec addition progressive d'alcali ⁽³⁴⁾. En pratique on emploie un léger excès de nitrate d'argent et de soude.

Dans un ballon de 500 cm³ agité mécaniquement et refroidi extérieurement, 45 g. de nitrate d'argent sont dissous dans 300 cm³ d'eau distillée, puis on verse 10 g. de pentène-3 al, et lentement, en veillant à ce que la température se maintienne aux environs de 20° , 70 cm³ de lessive de soude environ 5 N. On poursuit l'addition de soude jusqu'au virage à la phénolphtaléine. Après les manipulations appropriées on recueille 13 g. de liquide entre 94° et 95° et 1 g. à température un peu plus élevée.

L'oxydation de l'aldéhyde est complète et on obtient avec un rendement de 90 o/o l'acide correspondant ⁽³⁶⁾, liquide incolore d'odeur rance que nous n'avons pu faire cristalliser.

Hydrogénation catalytique. — Un premier essai de semi-hydrogénation avait été réalisé dans l'alcool éthylique. Mais ce solvant ne facilite pas la séparation des produits formés, aussi avons-nous opéré par la suite dans l'éther anhydre, malgré l'inconvénient de sa forte tension de vapeur et les dangers d'inflammation.

Une suspension de nickel Raney dans l'éther anhydre est préparée comme suit. Le catalyseur est lavé plusieurs fois à l'alcool absolu, afin d'éliminer l'eau qu'il contient, puis à l'éther anhydre.

Dans une fiole à vide de 250 cm³ on verse 50 cm³ d'éther puis environ 3 g. de catalyseur et 17 g. d'aldéhyde. Le récipient étant purgé d'air par un fort courant d'hydrogène, on le fixe sur une secoueuse et laisse arriver l'hydrogène contenu dans un gazomètre sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

En 10 heures, 4,5 litres d'hydrogène à 15° ont été absorbés. On laisse décanter le catalyseur, filtre et lave avec 25 cm³ d'éther. Le solvant est distillé sur bain-marie et le résidu rectifié soigneusement.

On obtient :

Têtes . . .	$T < 90^{\circ}$	1,5 g.	Mélanges de composés non saturés (fixent le brome).
Fraction I.	$95^{\circ} < T < 105^{\circ}$	2,5 g.	Penténal récupéré (95 o/o de la fraction par titrage au brome).
Fraction II.	$135^{\circ} < T < 138^{\circ}$	11 g.	Non aldéhydique.

⁽⁴⁵⁾ K. AUWERS et K. MULLER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1908, 3, 4230.

La fraction II est très odorante. Elle est partiellement non saturée. Si l'on admet qu'elle n'est constituée que de pentanol et pentène-3 ol, qui distillent au même point, une détermination quantitative de double liaison par le brome dans le chloroforme donne une proportion de deux parties d'alcool saturé pour une d'alcool éthylénique.

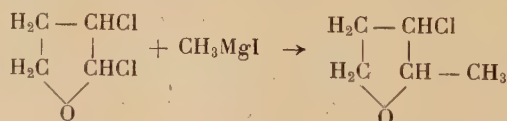
La préparation de pentène-3 ol ne peut donc pas se faire par hydrogénéation de l'aldéhyde correspondant.

L'hydrogénation complète, sous la pression ordinaire d'un échantillon de pentenal, donne l'alcool correspondant avec un rendement de 90 o/o.

Il se forme toujours un peu de résines en même temps qu'un peu d'eau. Le catalyseur provoque la crotonisation d'un peu d'aldéhyde.

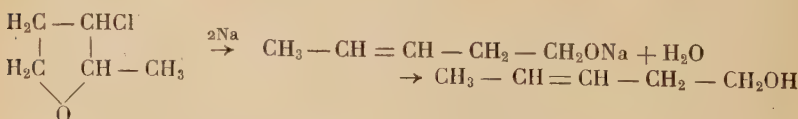
Les fractions de tête contiennent un peu de carbure et peut être de dérivé furannique. Afin de savoir si ces composés proviennent d'une isomérisation par le catalyseur, nous en avons étudié l'action à chaud sur le pentène-3 ol.

ISOMÉRIISATION DU PENTÈNE-3 OL PAR LE NICKEL RANEY. — Préparation du pentène-3 ol. — Cet alcool a été préparé à partir d'un échantillon de dichloro-2-3 tétrahydrofuranne offert par M. H. Normant et selon son procédé ⁽⁴⁶⁾. Nous avons réalisé la chaîne de réactions suivantes et vérifié les données de l'auteur :



Ce méthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne ne distille pas à point fixe. Il doit être constitué, comme l'a montré O. Riobé ⁽⁴⁷⁾ pour les alcoyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes d'un mélange d'isomères cyclaniques cis et trans.

L'action du sodium finement divisé sur ce composé conduit au pentène-3 ol :



On fait tomber le chlorure dissous dans deux fois son volume d'éther sur du sodium divisé (excès de 5 o/o), recouvert d'une couche d'éther. La réaction est vive et s'entretient d'elle-même. On laisse

⁽⁴⁶⁾ H. NORMANT, *Comptes Rendus*, 1948, 226, 185 ; *Ibid.*, 1948, 226, 733.

⁽⁴⁷⁾ O. RIOBÉ, *Th. Sc. Phys. Paris*, 1949, 6-10.

deux heures sur bain-marie, puis détruit le complexe sodé avec précaution, en introduisant de l'eau, très lentement. La couche éthérée séchée sur carbonate de potassium est concentrée sur bain-marie puis rectifiée. Le distillat incolore très odorant passe presque entièrement à 137°.

Action du nickel-Raney. — Dans un ballon de 100 cm³ surmonté d'une colonne Crismer (35 cm.), 5 g. de nickel Raney et 15 g. d'alcool éthylénique sont portés à l'ébullition. Le chauffage est réglé de façon que le haut de la colonne ne dépasse pas 80°. Nous pensions séparer du méthyltétrahydrofuranne. Mais en opérant de la sorte, il ne distille presque rien. Après deux heures, nous avons augmenté le chauffage et constaté que 80 o/o de la quantité entrée en réaction distillent à température inférieure à 110°. Cette partie séchée sur gel de silice et redistillée, donne en tête un peu de pentadiène puis une seule autre fraction, 11,5 g., distillant à 103°, réaction aldéhydique. Sa semicarbazone fond à 111°-112°. C'est du pentanal. Son spectre Raman peu intense présente une raie forte de fréquence 1725.

Le pentène-3 ol se transforme en pentanal avec bon rendement. Dans l'essai décrit une partie des produits se sont résinifiés, car nous avons laissé l'aldéhyde réagir sur lui-même en ne l'éliminant pas à mesure qu'il se formait.

Pentène-2 al (C₅H₈O) : CH₃ — CH₂ — CH = CH — CHO

Ce composé a déjà été préparé par oxydation du pentène-2 ol-1⁽⁴⁸⁾(⁴⁹).

Corps liquide incolore d'odeur piquante, lacrymogène : Eb : 124°; D₄¹⁴ : 0,860; n_D¹⁴ : 1,4450; constantes voisines de celles de Delaby et Mlle Grédy : Eb : 125°; D₄²⁴ : 0,860; n_D²⁴ : 1,435.

Spectre Raman (pose 48 heures). — 319 (0,25) 404 (0,5) 449 (0,25) 525 (1) 561 (0,25) 833 (2) 891 (0,5) 912 (0,5) 1013 (3-4) 1067 (0,5) 1102 (1) 1143 (3) 1158 (4) 1230 (0,5) 1276 (3) 1306 (3) 1379 (0,5) 1396 (0,5) 1424-1461 (0,5) 1637 (8) 1691 (12).

Valeurs égales à une ou deux unités près à celles trouvées par B. Grédy (⁴⁸).

Semicarbazone (C₆H₁₁ON₃). CH₃CH₂CH = CH — CH = N — NH — CO — NH₂. — F : 179°.

Anal. : Tr. o/o : N, 33,4 (Kjeldahl). — Calc. : N, 33,60.

Oxime (C₅H₉ON). CH₃CH₂CH = CH — CH = N — OH. — F 78°.

(⁴⁸) G. GREY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], 4, 415.

(⁴⁹) DELABY et GUILLOT ALLÈGRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], 53, 301.

Phénylhydrazone ($C_{11}H_{14}N_2$) : $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH = N - NH - C_6H_5$. — Nous avons obtenu une solution étherée de la phénylhydrazone de la même façon que pour le pentène-3 al. Mais après évaporation de l'éther, le résidu cristallise. Ces cristaux sont solubles dans le benzène, l'éther, l'alcool éthylique, la pyridine. On peut les recristalliser dans l'éther de pétrole, ce qui donne des aiguilles jaune pâle. F 49°.

Ces cristaux ne se conservent pas à l'air, ils rougissent en se résinifiant. Un essai d'isomérisation en pyrazoline n'a pas donné de résultat conformément aux travaux de K. Auwers et A. Kreuder⁽⁵⁰⁾.

Pentène-2 oïque ($C_5H_8O_2$) : $CH_3 - CH_2 - CH = CH - COOH$. — Comme son isomère cet acide s'obtient suivant le même procédé d'oxydation⁽⁶⁾. On obtient deux fractions en rectifiant sous 15 mm.

Fraction I : T < 100°; 7 o/o acide incristallisable.

Fraction II : T : 104°-105°; 89 o/o acide cristallisant à 8°.

Différents auteurs⁽⁵¹⁾ donnent des points d'ébullition et de fusion très voisins.

Hydrogénation catalytique. — Le dérivé α éthylénique a été soumis à la semi-hydrogénation dans les mêmes conditions que l'isomère β éthylénique et sur les mêmes quantités. Cette hydrogénation est un peu plus rapide puisqu'il ne faut que six heures au lieu de dix. Après élimination du catalyseur, distillation de l'éther, le résidu est rectifié.

Têtes : T < 103°; traces.

Fraction I : T : 103°; 13 g. (80 o/o); aldéhydique.

Fraction II : interm.; 1 g.; aldéhydique.

Queues : T : 135°-137°; 2 g.; non aldéhydiques.

Les queues très odorantes distillent à la température du pentanol.

La fraction II fixe le brome elle contient donc de l'aldéhyde non hydrogéné.

La fraction I donne un oxime fondant à 51° et une semicarbazone fondant à 112°-113° caractérisant ainsi le pentanal.

Heptène-3 al ($C_7H_{12}O$) : $C_3H_7 - CH = CH - CH_2 - CHO$

Liquide incolore, d'odeur proche de celle de l'œnantol, se polymérise lentement.

Eb : 45°-46° sous 15 mm.; 151° sous 760 mm.; D^{15}_4 : 0,851(6); n^{25}_D : 1,4348.

⁽⁵⁰⁾ K. AUWERS et A. KREUDER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1925, 58, 1974.

⁽⁵¹⁾ MERESHKOWSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 [4], 37, 1186; DELABY, *Ann. Chim. et Phys.*, 1923 [9], 20, 212; FLORENCE, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], 41, 444.

Spectre Raman : de très faible intensité. Les raies éthyléniques pointées avec précision sont soulignées. Les autres valeurs sont données à titre indicatif.

1097 (0,5) 1123 (?) 1145 (?) 1171 (?) 1221 (1) 1283 (2) 1306 (2)
1385 (2) 1435 (1) 1450 (2) 1666 (4) 1723 (2).

Temps de pose 96 heures.

Semicarbazone ($C_8H_{15}ON_3$). $C_3H_7 - CH = CH - CH_2 - CH = N - NH - CO - NH_2$, préparée comme les précédentes. L'aldéhyde étant insoluble dans l'eau, il faut agiter plus longtemps pour obtenir une réaction complète. F : 126°.

Anal. : Tr. o/o : N, 24,75. — *Calc.* : N, 24,85.

Oxime ($C_7H_{13}ON$). $C_3H_7 - CH = CH - CH_2 - CH = N - OH$. F : 39°.

Hydrogénation catalytique. — Dans 500 cm³ d'éther, 22,5 g. d'heptène-3 al sont dissous et soumis à l'hydrogénation sous la pression atmosphérique, en présence de 5 g. de nickel Raney. En 8 heures, 4,5 litres d'hydrogène ont été fixés. On laisse décanter le catalyseur et sépare la moitié de la solution. L'autre moitié est hydrogénée à saturation et absorbe encore 2,1 litres d'hydrogène à 17°.

La première moitié rectifiée sous 16 mm. après distillation de l'éther donne deux fractions principales.

Fraction I : T < 50°; 4 g. d'aldéhyde récupérée. Semicarbazone. F : 125°-126°.

Fraction II : 73° < T < 75°; 5 g., non aldéhydique.

La seconde partie donne après rectification une fraction unique (10 g.) passant entre 73°-74° sous 16 mm. Cette fraction redistillée sous la pression ordinaire passe à 175°, température d'ébullition de l'heptanol.

Heptène-2 al ($C_7H_{12}O$) : $C_3H_7 - CH_2 - CH = CH - CHO$

Liquide incolore, odeur intense de punaise.

Eb : 15 mm. : 610-620 ; D_4^{15} : 0,857(5) ; n_D^{15} : 1,4567.

Spectre Raman : beaucoup plus intense que celui de son isomère.

820 (0,5) 841 (0,5) 895 (0,5) 922 (0,5) 957 (0,5) 1031 (0,5) 1053 (1)
1102 (3) 1136 (2) 1149 (3) 1190 (0,5) 1231 (0,5) 1286 (2) 1304 (2)
1389 (0,5) 1437 (2) 1453 (2) 1636 (8) 1690 (10).

Temps de pose : 48 heures.

Semicarbazone $C_3H_7 - CH_2 - CH = CH - CH = N - NH - CO - NH_2$. F : 179°.

Anal. : Tr. o/o : N, 24,78. — *Calc.* : N, 24,85.

Oxime $C_3H_7 - CH_2 - CH = CH - CH = N - OH$, n'a pas cristallisé.

Hydrogénation catalytique. — Elle est réalisée de la même façon que pour l'heptène-3 al, 22,5 g. d'aldéhyde absorbent 4,5 litres d'hydrogène à 17° en 7 heures. La rectification du résidu, après évaporation de l'éther, donne une seule fraction : 18,5 g. distillant entre 47° et 49° sous 17 mm.

Ce liquide incolore possède l'odeur fade de l'œnanthal et donne une semicarbazone fondant à 108°-109°. Un mélange avec la semicarbazone de l'œnanthal fond au même point.

Décène-3 al ($C_{10}H_{18}O$) : $C_6H_{13}-CH=CH-CH_2-CHO$

Liquide incolore d'odeur douce.

Eb_{14} : 93°-94°; D_4^{15} : 0,851 (7); n_D^{15} : 1,4462.

Spectre Raman : peu intense, pose 96 heures.

1 080 (0,5) 1 112 (0,5) 1 167 (0,5) 1 198 (0,5) 1 304 (3-4) 1 389 (0,5)
1 437 (3) 1 456 (2) 1 666 (4) 1 724 (2).

Semicarbazone ($C_{11}H_{21}ON_3$). $C_6H_{13}-CH=CH-CH_2-CH=N-NH=CO-NH_2$. — F : 123°-124°.

Anal. : Tr. 0/0 : N, 19,75. — Calc. : N, 19 90.

Oxime ($C_{10}H_{19}ON$). $C_6H_{13}-CH=CH-CH_2-CH=N-OH$. F : 41°-42°.

Décène-3 oïque ($C_{10}H_{18}O_2$) : $C_6H_{13}-CH=CH-CH_2-COOH$

L'oxydation du décénal est conduite comme suit : 10 g. de décène-3 al sont dissous dans 300 cm³ d'alcool. On prépare en même temps une solution aqueuse de nitrate d'argent (25 g. dans 400 cm³) que l'on verse dans la solution alcoolique d'aldéhyde. En refroidissant par un bain glacé, on verse lentement une solution de soude environ 5 N, jusqu'au virage à la phénolphthaléine, et laisse reposer une heure. La suite des manipulations conduit à un liquide dont la rectification sous 17 mm donne deux fractions :

Fraction I : 157°-158°; 6,5 g.; liquide d'odeur rance.

Fraction II : 160°-165°; 2 g.; liquide d'odeur rance.

Par refroidissement dans la glace la fraction I cristallise. De la masse cristalline déposée sur plaque poreuse à la glacière, on isole des cristaux fondant à 18°.

Voici les constantes de ce nouveau corps :

Eb : 17 mm : 157°-158°; $Pt F$: 18°; D_4^{18} : 0,914; n_D^{18} : 1,4510. R. M. tr. : 50,00; calc. : 49,45.

Oxydation permanganique. — L'acide précédemment obtenu est dissous dans la quantité de soude 5 N nécessaire à sa neutralisation. On verse alors en maintenant la température aux environs de 30° une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à

coloration persistante. Le précipité de bioxyde de manganèse est filtré sur büchner, lavé à l'eau chaude.

Le filtrat limpide est acidifié jusqu'au virage rouge Congo par une solution d'acide chlorhydrique environ 3 N. L'acide qui précipite est extrait à l'éther, puis rectifié sous 15 mm. On obtient avec un rendement de 65 o/o l'acide heptylique distillant entre 116° et 117°. D_4^{20} : 0,920; n_D^{20} : 1,4222. Nous n'avons pu faire cristalliser cet acide.

La solution aqueuse est concentrée à sec dans le vide en prenant soin de ne pas laisser la température du bain s'élever au-dessus de 35°. Le résidu est repris à l'alcool absolu. Après évaporation de l'alcool, il reste un résidu cristallin, mélange d'acides oxalique et malonique dont on a pu séparer un peu de ce dernier en utilisant la différence de solubilité dans l'eau. Cet acide a été caractérisé par son point de fusion 130°-131° et sa décomposition dès cette température.

Décène-2 al ($C_{10}H_{18}O$) : $C_6H_{13}-CH_2-CH=CH-CHO$

Liquide incolore, assez odorant.

Eb_{14} : 108°; D_4^{15} : 0,857(2); n_D^{15} : 1,4613.

Spectre Raman : 897 (0,5) 1015 (1) 1069 (1) 1116 (1) 1139-1170 (1) 1289 (2) 1307 (2) 1387 (0,5) 1438 (2) 1456 (1) 1636 (5) 1652 (2) 1691 (6).

Semicarbazone ($C_{14}H_{24}O_4N_3$). $C_6H_{13}-CH_2-CH=CH-CH=N-NH-CO-NH_2$. — F : 168°.

Anal. : Tr. o/o : N, 19,80. — *Calc.* : N, 19,80.

Oxime ($C_{10}H_{17}ON$). $C_6H_{13}-CH_2-CH=CH-CH=N-OH$. — F : 58°.

Décène-2 oïque ($C_{10}H_{18}O_2$) : $C_6H_{13}-CH_2-CH=CH-COOH$

Le décène-2 al est oxydé par le nitrate d'argent en milieu alcalin de la même façon que précédemment. On obtient deux fractions sous 17 mm. :

Fraction I : T < 160°; 1,5 g.

Fraction II : 162° < T < 163°; 6,5 g.

La fraction II abandonnée à la glacière cristallise. Les cristaux fondent à 9°. Voici les constantes du décène-2 oïque :

Eb : 14 mm. : 162°-163°; $Pt F$: 9°; D_4^{18} : 0,928 (4); n_D^{18} : 1,4635. R. M. tr. : 50,50; calc. : 49,45.

L'oxydation permanganique de ce dernier acide donne avec un rendement de 60 o/o environ l'octanoïque distillant à 135° sous 15 mm. F : 15°-16°.

Phényl-4 butène-2 al ($C_{10}H_{10}O$) : $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CHO$

Liquide légèrement coloré.

Eb_{16} : $128^{\circ}-129^{\circ}$; D_4^{21} : 1,023 (2); n_D^{21} : 1,5550.

Spectre Raman : 198 (0,5) 547 (1) 606 (0,5) 621 (2) 774 (0,5) 834-844 (1) 1001 (7) 1030 (2) 1124 (2) 1156 (0,5) 1177 (2) 1206 (0,5) 1252 (1) 1306 (1) 1340 (?) 1392 (0,5) 1598 (6) 1623 (4) 1636-1643 (4) 1685 (7).

Semicarbazone ($C_{11}H_{13}ON_3$). $CH_2 - CH = CH - CH = N - NH - CO - NH_2$. — F : $212^{\circ}-213^{\circ}$.

Anal. : Tr. o/o : N, 20,65. — Calc. : N, 20,79.

CROTONALDOXIMES (C_4H_7ON) : $CH_3 - CH = CH - CH = N - OH$

Nous terminerons cette partie expérimentale en décrivant la préparation des deux formes isomères de crotonaldoxime et leurs dérivés carbanilés.

Préparation de l'oxime crotonique par action de l'hydroxylamine libéré de son chlorhydrate sur l'aldéhyde crotonique, en milieu aqueux, neutre et à basse température.

On fait réagir 240 g. de bicarbonate de potassium dissous dans 750 cm³ d'eau sur 160 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans la même quantité d'eau. Lorsque le dégagement de gaz carbonique a cessé, 140 g. d'aldéhyde crotonique fraîchement distillé sont coulés lentement dans la solution aqueuse en agitant vivement. Le mélange réactionnel s'échauffe, et on le maintient aux environs de 25° avec un bain froid. Durée de l'addition une heure environ. On laisse en contact pendant deux heures. L'odeur de l'aldéhyde a alors complètement disparu. Il surnage une huile partiellement cristallisée.

On décante, essore les cristaux sur büchner. On obtient 25 g. de cristaux et 125 g. d'huile dont une faible partie dissoute dans l'eau précipite lentement sous la forme cristalline.

Les cristaux sont purifiés par sublimation vers 70° dans le vide de la trompe à eau. On obtient un produit parfaitement pur fondant à 121° au bloc Maquenne.

Anal. : Tr. o/o : N, 16,5. — Calc. : N, 16,47.

La partie liquide est distillée sous 7 mm. avec une colonne Crismer (45 cm.). Elle passe à 43°. Dès que le thermomètre s'élève d'environ 1°, on fractionne. La fraction suivante est partiellement cristallisée. On obtient :

Fraction de tête entièrement liquide.	40 g.
Mélange de liquide et cristaux	60 »
Résidu résinifié	20 »

La fraction de tête à nouveau rectifiée ne donne que 5 g. de cristaux et pour ainsi dire pas de résines. Une troisième rectification dont on ne prend que le tiers de tête donne un produit incolore, limpide, cristallisant à 20°6.

Anal. : Tr. 0/0 : N, 16,5. — *Calc.* : N, 16,47.

Abandonné un jour, il ne cristallise plus qu'à 2°. Si on ajoute au liquide fraîchement distillé, 3 0/0 de son isomère solide, en refroidissant lentement la masse, il y a un commencement de cristallisation dès 10° et prise en masse à 2°. A la température eutectique de 2°, le mélange eutectique ne contiendrait pas 3 0/0 de crotonaldoxime solide. A 25° le liquide ne dissout pas plus de 5 0/0 de solide.

Le diagramme thermique du système constitué par les deux formes est donc très dissymétrique.

La forme liquide est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène que la forme solide.

Le produit liquide se transforme en l'autre forme : un échantillon abandonné à la température de 25° dans l'obscurité se transforme pour moitié en solide cristallisant sous forme de longues aiguilles rassemblées comme des feuilles de fougère.

Dérivés carbanilés : les deux formes isomères donnent très aisément des composés d'addition $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{N} - \text{O} - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ avec l'isocyanate de phényle. 5 g. de crotonaldoxime solide ou liquide sont dissous par 25 cm³ de benzène dans un erlenmeyer. On introduit lentement 7 g. d'isocyanate de phényle. La réaction est très vive et dégage une grande quantité de chaleur. Après addition complète, la solution limpide portée à la glacière cristallise, très lentement dans le cas de la préparation du dérivé carbanilé de l'oxime liquide, moins dans l'autre.

Les cristaux blancs obtenus sont très purs et fondent à :

108°	dérivé carbanilé de l'oxime liquide
93°	» » solide.

A la fusion, la masse dégage du gaz carbonique et il y a recristallisation, sur le bloc, de diphenylurée. Le dérivé à bas point de fusion est peu stable à la température ordinaire.

L'obtention de ces deux carbaniloximes confirme bien l'existence de deux formes isomères du crotonaldoxime.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié et mis au point les procédés de préparation des γ glycols éthyléniques primaires secondaires et primaires tertiaires, presque tous inconnus jusqu'alors. Nous avons constaté que le moyen le plus pratique consistait à partir des glycols acétyléniques correspondants, car à l'exception du penta-diène-1-4, il est pour ainsi dire impossible d'obtenir les carbures érythréniques homologues à l'état pur.

I. — La préparation des γ glycols acétyléniques primaires secondaires et primaires tertiaires est assez difficile. Seul le pentyne-2 diol-1-4 avait été obtenu jusqu'ici par voie catalytique. Des essais de préparation catalytique à partir d'alcool propargylique n'ayant pas donné de bons résultats, nous n'avons utilisé pratiquement que deux procédés :

a) La condensation du dérivé organomagnésien mixte de l'alcool propargylique avec différents aldéhydes et cétones.

b) La condensation de l'alcool propargylique sur l'acétone et la diéthyl cétone en présence de potasse, dans l'éther anhydre.

Le second procédé est le plus facile et donne de meilleurs rendements, mais son emploi est limité à la préparation des glycols primaires tertiaires. Le premier est assez difficile à réaliser, car les dérivés magnésiens sont insolubles dans l'éther et se prennent en masse. Les rendements sont moins bons et les manipulations désagréables. C'est néanmoins par ce moyen que nous avons préparé tous les glycols primaires secondaires décrits dans cette étude.

II. — L'hydrogénation des γ glycols acétyléniques en présence de nickel Raney se fait en passant intermédiairement par le glycol éthylénique. Il est possible de s'arrêter à ce stade. Nous avons ainsi préparé avec des rendements d'environ 85 o/o tous les glycols éthyléniques décrits ici.

Les spectres Raman de ces composés et de leurs dérivés acétylés ont une raie éthylénique de 13 à 14 unités inférieure à celle du pentène diol, préparé par hydrolyse du dibromopentène, ou de sa diacétine. Par analogie avec des travaux précédents, nous avons admis que la liaison éthylénique était de nature cis dans les premier cas et trans dans le second.

Ces glycols cis sont très stables. Le passage à la forme trans peut cependant se réaliser en préparant le dibromure cis qui s'isomérisé en dibromure trans assez rapidement sous l'action de la chaleur. Mais on obtient simultanément un peu de dibromures isomères synioniques.

III. — Dans la seconde partie nous avons principalement étudié la déshydratation des γ glycols éthyléniques par une solution sulfurique diluée (2 à 5 o/o) à l'ébullition. Nous avons montré que le résultat de la déshydratation dépend presque exclusivement de la nature des fonctions alcools.

Dans le cas des glycols primaires secondaires on obtient principalement un mélange d'aldéhydes α éthylénique (40 à 55 o/o) et β éthylénique (environ 20 o/o). Il se forme en même temps un peu de dérivé dihydrofurannique et de carbures triéthyléniques.

Dans le cas des glycols primaires tertiaires la déshydratation est plus facile et donne principalement un composé dihydrofurannique, puis un alcool diéthylénique qui se déshydrate facilement sous l'action de la chaleur en se polymérisant. Il se forme également un mélange de carbures triéthyléniques et un peu d'aldéhydes α et β éthyléniques.

La nature cis ou trans de la double liaison a peu d'influence, elle ne prendrait de l'importance que lorsque les fonctions alcools sont identiques. Nous n'avons pu malheureusement faire une étude comparative entre les glycols cis et trans, sur d'autres glycols que les pentène-2 diols-1-4.

Le mécanisme de déshydratation que nous proposons d'après les hypothèses de M. Ch. Prévost, suppose que dans le premier cas il y a ionisation de la double liaison et réarrangement prototropique, alors que dans le second, la déshydratation s'effectuerait d'une manière semblable à celle des γ glycols saturés, l'élimination de l'hydroxyle tertiaire ne provoquant pas l'ionisation de la double liaison.

IV. — Nous avons étudié et comparé les propriétés des aldéhydes α et β éthyléniques obtenus par déshydratation, ce procédé étant le seul connu jusqu'ici pour préparer les aldéhydes β éthyléniques.

Les aldéhydes α éthyléniques possèdent deux doubles liaisons conjuguées et constituent une classe bien caractérisée. Leurs points d'ébullition sont supérieurs de 15°-20° sur ceux des aldéhydes saturés. Leurs réfractions moléculaires présentent une exaltation d'environ 1,1 unité sur celles de leurs isomères β éthyléniques. Les fréquences Raman des liaisons éthylénique et carbonyle sont déplacées toutes deux et se situent vers 1636 et 1690 unités.

Les aldéhydes β éthyléniques, presque tous inconnus ont des propriétés physiques très voisines des aldéhydes saturés. Les points d'ébullition sont seulement supérieurs de 2°-3°. Les réfractions moléculaires sont normales ainsi que les valeurs des fréquences Raman des raies éthyléniques et carbonyliques qui se situent vers 1 666 et 1 723.

Les propriétés de ces corps permettent d'en établir la constitution. Nous n'avons pu trouver de réaction caractéristique des aldéhydes β éthyléniques. Cependant la semi-hydrogénation permet de les différencier. Les aldéhydes α éthyléniques donnent des aldéhydes saturés correspondants, alors que les aldéhydes β éthyléniques donnent un mélange d'alcool saturé, non saturé et d'aldéhyde non transformé.

Pour terminer, il nous a semblé bon de mentionner le phénomène d'isomérisie propre à l'oxime de l'aldéhyde crotonique et qui pourrait être étudié sur le pentène-2 al assez facile à obtenir.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DES VALENCES QUATRE ET CINQ DU VANADIUM

Par L.-P. DUCRET

INTRODUCTION

Bien qu'une littérature assez abondante soit consacrée au vanadium, les ions de cet élément important et leurs propriétés sont en général assez mal connus. Nous nous sommes proposé les études suivantes :

— sur le vanadium pentavalent : Constitution des vanadates en solution aqueuse ; mise en évidence de l'existence de cations en milieu acide ;

— sur le vanadium tétravalent : Précipitation et propriétés de l'hydroxyde ; mise en évidence et étude de quelques complexes (oxaliques, tartriques, citriques et complexes halogénés).

Ces deux premières parties de notre travail sont ensuite reliées logiquement par le tracé et l'interprétation, à l'aide des résultats acquis, de la courbe du potentiel d'oxydo-réduction apparent du couple $V^{(v)}/V^{(iv)}$ en fonction du pH . Pour terminer nous indiquons comme application directe de la connaissance de la courbe potentiel/ pH , deux dosages rapides du vanadium en présence du chrome.

MESURES DE pH ET DE POTENTIEL. — Le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode de verre épais. Nous avons employé deux types d'appareil : Jouan et Coleman. La précision des mesures est de l'ordre de 0,025 unité de pH . L'électrode de verre permet la mesure des pH compris entre 0 et 12. Dans l'intervalle des mesures nous la conservons dans une solution d'acide chlorhydrique dixième-normale. Avant chaque série de mesures, l'électrode est étalonnée à l'aide de solutions-tampons dont le pH est parfaitement connu. Ces solutions sont préparées, avec des phosphates spécialement purifiés, d'après les tableaux Sørensen.

Pour la mesure des potentiels, l'électrode indicatrice est constituée par un fil de platine poli. Nous avons toujours employé simultanément deux électrodes. La précision obtenue est de l'ordre du millièmt de volt.

L'électrode de référence pour les mesures de pH et de potentiel est constituée par une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

Notations. — Nous désignerons les concentrations par des crochets : [], les activités par des parenthèses : () et les coefficients d'activité par la lettre f .

Remarque. — De nombreuses mesures ont été effectuées en atmosphère d'azote (précipitation de l'hydroxyde, complexes, potentiels rédox.). Nous avons préparé l'azote par voie chimique. Le gaz obtenu ne contient pas d'oxygène, mais renferme des oxydes d'azote qui sont facilement éliminés par barbotage dans une solution acide de permanganate de potassium (0,2N). La purification s'achève par passage dans une solution de soude concentrée renfermant du pyrogallol.

CHAPITRE PREMIER

SUR LA CONSTITUTION DES VANADATES EN SOLUTION AQUEUSE

Dans la littérature consacrée au vanadium, les vanadates occupent à eux seuls une place importante. Depuis longtemps leurs colorations variées tant à l'état solide qu'à l'état dissous, les particularités des courbes de titrage conductimétrique et surtout l'extraordinaire variété et la complexité de leurs combinaisons solides ont attiré l'attention des chimistes. Ceux-ci ont essayé d'expliquer les phénomènes auxquels nous venons de faire allusion par l'existence de différents vanadates plus ou moins condensés, et ont tenté par des moyens variés de déterminer les formules et de définir les équilibres qui les reliaient. Mais les résultats obtenus bien souvent d'ailleurs par des méthodes critiquées actuellement, sont contradictoires.

Disons tout de suite qu'on ne peut accorder pratiquement aucune attention aux innombrables combinaisons solides obtenues à partir des solutions de vanadates : un sel solide ne peut renseigner que très imparfaitement sur l'état de la solution qui lui a donné naissance.

Rappelons par exemple pour mémoire, qu'à la suite d'une première série de travaux par des mesures de diffusion, Jander et Aden (1) attribuèrent aux « métavanadates » une formule trimoléculaire

laire. Quelques années plus tard, les mêmes auteurs (2) obtiennent des résultats sensiblement différents, qui les conduisent à admettre pour ces mêmes vanadates une forme tétramoléculaire. De même, Brintzinger et Wallach (3) par des expériences de dialyse concluent à un degré de condensation de 4 pour ces ions, mais sont forcés pour concilier leurs résultats avec la forme monomoléculaire des « ortho-vanadates » d'attribuer à ces derniers la formule $[\text{VO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{--}$. Citons encore les anciennes mesures cryoscopiques de Düllberg (4) qui prouvaient la forme bimoléculaire des « pyrovanadates » en solution, alors que de nouvelles mesures cryoscopiques (5) permettaient à Souchay et Carpeni (6) de penser qu'ils se trouvaient en solution en grande partie à l'état d'ion simple VO_4H^{--} . Tout ceci prouve qu'il ne faut accepter qu'avec prudence les résultats obtenus jusqu'ici par des méthodes physiques. Toutefois, nous retiendrons du récent travail de Souchay et Carpeni (6) un résultat relatif aux « vanadates orangés » : d'après les mesures cryoscopiques de ces auteurs, ces vanadates seraient deux fois plus condensés que les métavanadates ; ceci en accord avec plusieurs travaux plus anciens.

Nous nous proposons simplement de faire quelques remarques sur l'interprétation des courbes de neutralisation des solutions aqueuses de vanadates, et de présenter quelques phénomènes que nous avons observés.

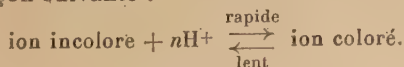
I. — RAPPEL DE FAITS CONNUS

On sait que l'addition d'une petite quantité d'acide à une solution alcaline de vanadate provoque l'apparition d'une coloration jaune. Celle-ci disparaît avec le temps ; rapidement si le pH est très élevé (supérieur à 10), de plus en plus lentement au fur et à mesure que celui-ci diminue.

L'élévation de température accélère considérablement le phénomène, mais à partir d'un pH légèrement acide (6-7) l'ébullition prolongée elle-même ne permet plus d'obtenir une solution incolore. Si l'on étudie l'évolution du pH au cours de la décoloration, on constate : 1° que l'on arrive à la même valeur du pH , en laissant le phénomène se poursuivre au cours du temps, ou en le favorisant par élévation de la température ;

2° que le pH de la solution incolore obtenue est toujours nettement inférieur à celui de la solution colorée.

La décoloration s'accompagne donc d'une libération d'ions H^+ , et met en évidence la destruction lente d'un ion qui se forme rapidement à l'endroit où tombe la goutte d'acide. On peut schématiser la réaction de la façon suivante :



La réaction de la droite vers la gauche est évidemment favorisée par un pH élevé.

Nous avons établi les courbes de neutralisation de solutions d'orthovanadate de sodium ($V_2O_5, 3Na_2O$) par de l'acide perchlorique :

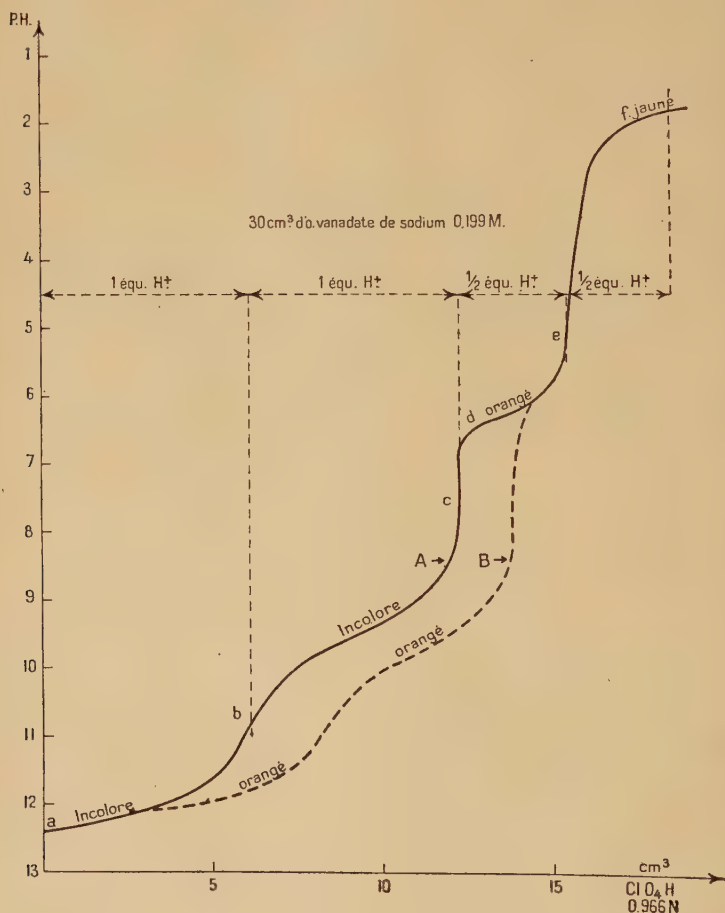


Fig. 1.

1° en faisant bouillir la solution après chaque addition d'acide (courbe A);

2° par titrage direct (courbe B) (fig. 1).

Concentrations : solution de vanadate : 0,2000 M,

solution perchlorique : 0,966 N/10.

Courbe A. — Elle présente successivement 4 paliers :

1° en milieu très alcalin : *ab* (pH 12,5-11) qui correspond à 1 équivalent H^+ ;

2° *bc* (pH 10,5-7,5) qui correspond également à 1 équivalent H^+ ;

3° *cd* (pH 7-5) qui traduit la formation de l'ion coloré. Il s'amorce en *d* par un coude assez brusque après une chute rapide du pH . Cette forme particulière et inhabituelle de la courbe diffère très sensiblement de celle qui traduit la neutralisation de deux couples acide-base de pK voisins (ici la différence serait égale à 3 unités environ). Ce palier correspond exactement à $1/2$ équivalent H^+ contrairement aux conclusions de Britton et de ses collaborateurs (7) (8) (9), et en accord avec plusieurs auteurs : Dülberg (4), Carrière-Guiter (10), Souchay-Carpeni (5) ;

4° la partie *ef* qui, pour certains auteurs, traduit la précipitation de l'hydroxyde V_2O_5 colloïdal. En portant à l'ébullition la solution amenée à un pH inférieur à 2,5, on provoque la précipitation partielle ou totale de l'hydroxyde.

Remarques. — 1° La neutralisation d'une solution de « pyrovanadate » : (V_2O_5 , $2Na_2O$) de même concentration débute au point *b*. Celle d'une solution de « métavanadate » : (V_2O_5 , Na_2O) commence au point *c*.

2° Toutes les courbes de titrage conductimétrique ou potentiométrique des orthovanadates (V_2O_5 , $3Na_2O$), obtenues par différents auteurs présentent les quatre parties que nous avons décrites ci-dessus.

Courbe B. — Elle n'est pas reproductible par suite de la formation de l'ion coloré instable en milieu alcalin. Sa forme dépend de la manière et de la rapidité avec lesquelles l'acide est ajouté. Elle se place toujours au-dessous de la courbe A en milieu alcalin puis se confond avec elle à partir d'un point variable du palier *de*, dont l'abscisse se rapproche d'autant plus de celle du point *e* que la concentration de l'ion orangé est grande. Ceci semble prouver que cet ion coloré est le même que celui dont la formation se traduit par le palier *de* sur la courbe A.

II. — INTERPRÉTATION DES COURBES

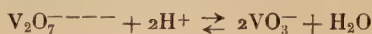
La plupart des auteurs supposent que les différents paliers traduisent des réactions de condensation qui amèneraient finalement à un hydroxyde très condensé de formule générale : (V_2O_5 , nH_2O).

C'est surtout pour tenter d'expliquer la formation d'ions colorés et la complexité des combinaisons solides obtenues à partir des solutions de « vanadates orangés » que l'on a supposé l'existence d'ions

polymoléculaires. Ainsi pour Düllberg (4) qui attribue aux pyrovanadates (V_2O_5 , $2Na_2O$) une formule bimoléculaire le palier *ab* représente la réaction de condensation :



le palier *bc*, le passage à l'ion métavanadique VO_3^- (décondensation) :



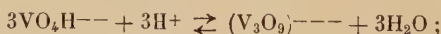
enfin *cde* la formation d'un anion plus condensé. Jander et Aden (1) supposent aussi la formation d'un pyrovanadate bimoléculaire (suivant *ab*) puis celle d'un métavanadate trimoléculaire (suivant *bc*), enfin d'ions plus condensés suivant les derniers paliers. Plus récemment dans un intéressant mémoire, Souchay et Carpeni (6) ont attribué aux différents paliers les réactions :

— suivant *ab* :

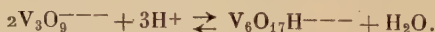


(pyrovanadate existant surtout en solution sous la forme monomoléculaire) ;

— suivant *bc* : la condensation trimoléculaire :



— suivant *cde* : une nouvelle condensation qui conduit aux vanadates orangés, deux fois plus condensés que les précédents :



Les coefficients de toutes ces équations correspondent bien avec nos résultats, mais l'examen attentif de la courbe A permet de faire quelques objections sérieuses à ces différentes interprétations.

1° Nous admettons, avec plusieurs auteurs, la forme monomoléculaire des pyrovanadates (V_2O_5 , $2Na_2O$) en solution, c'est-à-dire que nous supposons l'existence au point équivalent *b* d'ions VO_4H^{--} . Toutefois, comme la partie *ab* de la courbe se place en milieu très alcalin (confondue avec OH^-), il nous semble plus logique d'écrire qu'elle représente la neutralisation des ions OH^- formés par l'action de l'acide H_2O sur la base forte VO_4^{---} :



plutôt que l'équilibre :



C'est dire que la base VO_4^{---} (orthovanadates) est trop forte pour exister en solution aqueuse.

2° La remarque suivante relative à la partie *bc* est beaucoup plus importante :

La forme et la pente de cette portion de courbe nous paraissent incompatibles avec la réaction de condensation qu'on lui attribue généralement :



Remarquons d'abord que cette partie de la courbe représente bien une réaction réversible entre les ions des « pyrovanadates » (V_2O_5 , $2\text{Na}_2\text{O}$) et des « métavanadates » (V_2O_5 , Na_2O) ; à force ionique égale, on obtient la même courbe en titrant un « pyrovanadate » par un acide, ou un « métavanadate » par une base forte ; et en faisant abstraction de la formation de l'ion coloré par addition d'acide, on peut dire que dans les deux cas l'équilibre est pratiquement instantané.

Nous avons tracé sur la figure 2 la courbe de neutralisation d'une solution 2N/100 de vanadate, et, en pointillé, la courbe théorique qui traduirait la réaction de condensation trimoléculaire. On voit que les deux courbes sont presque confondues entre les points d'abscisse 2,7 et 4, bien que la courbe théorique présente en général une pente moins accentuée que la courbe expérimentale ; puis s'écartent notablement l'une de l'autre, comme Souchay et Carpeni (6) l'ont aussi constaté. La courbe théorique s'amorce du côté alcalin par un coude assez brusque, après une chute rapide du pH de la même façon que la partie *cde* de la courbe A (fig. 1). On peut expliquer facilement la pente très faible qu'elle présente au début, entre les points d'abscisse 2 et 3, en examinant la relation d'équilibre correspondant à la réaction de condensation :

$$\frac{(\text{VO}_4\text{H}^{--})^3(\text{H}^+)^3}{(\text{V}_3\text{O}_9^{--})} = \text{Cte.}$$

on voit que (H^+) varie d'abord pratiquement comme $\sqrt[3]{(\text{V}_3\text{O}_9^{--})}$ donc assez lentement.

Il semble bien au contraire que la courbe expérimentale de la figure 2, et la partie *bc* de la courbe A de la figure 1, possèdent la

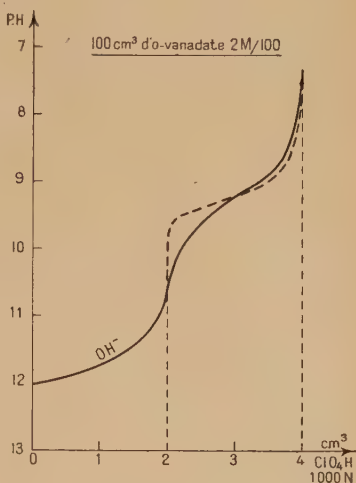
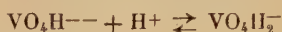


Fig. 2.

forme et la pente des courbes qui représentent simplement la neutralisation d'un couple acide-base (Ici le pK est voisin de 9,2). Comme ces portions de courbe correspondent à l'addition d'un équivalent d'acide ou de base elles représenteraient plus simplement l'équilibre :



auquel correspond la relation :

$$\frac{(VO_4H^{--})(H^+)}{(VO_4H_2^-)} = K \approx 3.10^{-10}$$

(valeur calculée en tenant compte des coefficients d'activité).

On voit que la pente de la courbe du côté alcalin est donnée au début par $(H^+) = A(VO_4H_2^-)$; elle est donc plus forte que celle de la courbe en pointillé. Si l'on essaye de vérifier à l'aide des résultats expérimentaux la constance de la relation d'équilibre correspondant

à la réaction de condensation trimoléculaire : $\frac{(VO_4H^{--})^3(H^+)^3}{(V_3O_9^{---})}$ on doit

obtenir des résultats assez concordants en s'adressant aux points situés sur la partie commune des courbes expérimentale et théorique, et de plus en plus divergents avec les autres points. C'est bien ce que Souchay et Carpeni ont constaté ; ils ont expliqué le désaccord par la présence possible selon eux d'ions VO_4^{---} .

Remarque. — Alors que les réactions de condensation et de décondensation qui provoquent en général un réarrangement moléculaire sont lentes (par exemple : vanadate orangé \rightleftharpoons vanadate incolore ; o-phosphate \rightleftharpoons pyrophosphate), les réactions que traduit la portion de courbe *bc* sont pratiquement instantanées, comme nous l'avons fait remarquer précédemment. Ceci est encore un argument défavorable à l'hypothèse de la réaction de condensation.

En résumé, nous supposons donc surtout la présence au point équivalent *c* de la courbe A figure 1 d'ions $VO_4H_2^-$ (ions des « métavanadates » : V_2O_5 , Na_2O). Il n'est pas exclu de supposer pour cela l'existence en plus faible quantité, d'autres ions tels que VO_3^- ou $V_3O_9^{---}$ en équilibre avec $VO_4H_2^-$, que l'on trouve dans certaines combinaisons solides minérales et organiques (11) (12).

3° La partie *cde* (courbe A) représente la formation de l'ion coloré, et correspond exactement à 1/2 équivalent H^+ . Si l'on admet que les « vanadates » orangés sont deux fois plus condensés que les ions « métavanadiques » que nous avons écrits $VO_4H_2^-$ cette portion de courbe traduit la réaction de condensation :



réaction qui attribue à ces ions colorés une formule bimoléculaire. Il est important de remarquer qu'on ne peut tenter aucune vérification

quantitative à l'aide de cette portion de courbe car elle ne représente pas une réaction réversible. L'expérience prouve en effet que les ions colorés ne sont pas en équilibre avec ceux qui leur ont donné naissance.

Ainsi, en titrant par une base forte à partir du point équivalent *e*, on obtient immédiatement un *pH* très alcalin (11-12). Le *pH* diminue lentement avec le temps. En portant la solution à l'ébullition pendant quelques instants, on retrouve le point correspondant de la portion de courbe (*cde*). On peut supposer que par l'addition de base forte, il se fait de préférence la réaction (en supposant la présence de $(V_2O_7H_3^-)$:



La valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(V_2O_7H_2^{--})(H^+)}{(V_2O_7H_3^-)} \text{ étant très faible : } 10^{-11} \text{ ou } 10^{-12}.$$

D'autre part, nous avons remarqué le phénomène suivant : si l'addition d'acide à partir du point C est rapide et abondante il se développe une coloration rouge qui peut être très intense et peut masquer complètement la coloration jaune. Cette coloration (qui apparaît aussi lorsque l'on élève la température vers 80°) est d'ailleurs fugace ; elle ne persiste pas plus de quelques minutes, mais il est intéressant de constater que sa disparition s'accompagne d'une élévation sensible du *pH*, c'est-à-dire d'une consommation d'ions H^+ . Si par exemple, on ajoute rapidement à partir du point équivalent C, 2 cm³ d'acide, on note immédiatement un *pH* voisin de 5,2 ; une minute plus tard la coloration rouge s'est déjà atténuée considérablement, et le *pH* est alors voisin de 5,75. Il évoluera ensuite plus lentement jusqu'à la valeur 6,10 environ. Il est certain que la coloration rouge n'est pas due à la formation de pentoxyde V_2O_5 colloïdal, ou même par exemple, à celle de l'acide hypothétique VO_4H_3 (fin de la neutralisation des orthovanadates : $VO_4H_2^- + H^+ \rightarrow VO_4H_3$), car la disparition de ces combinaisons au profit de $V_2O_7H_3^-$ libérerait des ions H^+ . Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il existe certainement un ion de coloration rouge en très faible concentration en équilibre avec les vanadates orangés.

4° En *f* ; après addition de 3 équivalents d'acide on peut s'attendre à la précipitation de l'hydroxyde puisque l'on est parti d'*o*-vanadate (V_2O_5 , $3Na_2O$). Or, en ce point, à *pH* 1,8, on n'observe dans la solution (la concentration du vanadium est alors devenue égale à $1,40 \cdot 10^{-1}$ par suite de la dilution) aucun précipité d'hydroxyde, ce qui a fait dire, à certains auteurs, que l'hydroxyde restait colloïdal bien que les solutions ne présentent pas l'effet Tyndall ; la chaleur permettant la

floculation complète. Cependant au bout de quelques jours on note l'apparition d'un précipité d'hydroxyde.

Les courbes de neutralisation de solutions plus diluées permettent de prouver que l'hydroxyde n'est pas en général colloïdal, mais qu'il possède simplement une solubilité relativement grande. En effet, supposons que le palier *ef* traduise la précipitation de V_2O_5 . Le produit de solubilité qui s'écrit en supposant la présence de $V_2O_7H_3^-$: $(V_2O_7H_3^-)(H^+) = S$ montre que pour une concentration plus petite de vanadium, le palier de précipitation doit se placer en milieu plus acide. Or, l'expérience montre au contraire que pour une solution 10 fois moins concentrée ($1,4 \cdot 10^{-2}$), on obtient la courbe 2 (fig. 3)

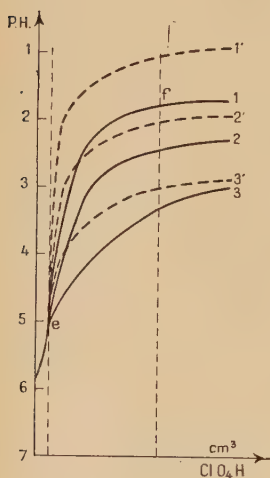


Fig. 3.

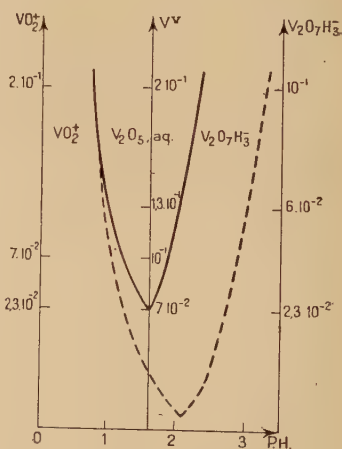
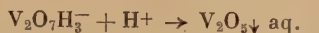


Fig. 4.

lorsque l'on neutralise par ClO_4H N/10. Si la précipitation devait avoir lieu en milieu plus acide, l'addition d'acide N/10 ne permettrait pas d'atteindre le palier de précipitation, et l'on obtiendrait une courbe semblable à celle que nous avons dessinée en pointillé (courbe 2'). La courbe 2 est parfaitement reproductible. Même résultat avec une solution $2N \cdot 10^{-3}$ titrée par $ClO_4H \cdot 10^{-1}$ ou 10^{-2} (courbes 3 et 3').

Cette disposition des courbes de neutralisation s'explique facilement par le passage direct de l'ion coloré $V_2O_7H_3^-$ au cation VO_2^+ et met en évidence la solubilité relativement grande de l'hydroxyde non évolué. On peut d'ailleurs déterminer approximativement la concentration totale limite du vanadium pour laquelle il n'y aura plus de

précipitation de l'hydroxyde. On constate par exemple que dans une solution N/10 de vanadate ($[V^V] = 10^{-1}$) neutralisée par l'acide perchlorique, la précipitation commence vers pH 2 (au bout de plusieurs jours) :



Pour la même concentration, la neutralisation par une base forte d'une solution acide (cation VO_2^+) montre que la précipitation débute vers pH 1,20 :



Le pH du point isoélectrique est donc compris entre ces 2 valeurs : 1,2 et 2. En opérant avec des solutions plus diluées, on trouve qu'il est voisin de 1,6. La concentration totale du vanadium est alors approximativement $7,0 \cdot 10^{-2}$.

Ces résultats permettent de construire la courbe de précipitation de l'hydroxyde (fig. 4) avec :

$$S_1 = (V_2O_7H_3^-)(H^+) \neq 5 \cdot 10^{-4}$$

$$S_2 = (VO_2^+)(OH^-) \neq 8 \cdot 10^{-15}$$

et :

$$K = \frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^3}{(VO_2^+)^2} \neq 8 \cdot 10^{-4}.$$

PRÉCIPITATION DE L'HYDROXYDE PAR ÉBULLITION. — Nous avons déjà dit précédemment que l'hydroxyde peut être précipité des solutions N/10, en milieu acide et à chaud. On peut expliquer partiellement ce phénomène par la variation de la force relative de deux acides chargés (électriquement) différemment en fonction de la constante diélectrique du solvant. On sait en effet que la force des acides non chargés diminue par rapport à celle des acides chargés positivement lorsque la constante diélectrique diminue. Or, la constante diélectrique de l'eau qui est égale à 78 à température ordinaire, devient voisine de 55 à 100°. Le calcul montre qu'une telle variation de la constante diélectrique provoque une augmentation de la différence des pK de l'acide non chargé $V_2O_7H_4$ (V_2O_5 , aq.) et de l'acide chargé positivement VO_2^+ , aq. qui peut être de l'ordre d'une unité. Pratiquement, l'élévation de température provoque une diminution de la force de l'acide non chargé $V_2O_7H_4$ (V_2O_5 , aq.), qui se traduit par une translation vers les pH moins acides de la branche de courbe correspondante de la courbe de solubilité de l'hydroxyde ($V_2O_7H_3^- + H^+ \rightarrow V_2O_5$, aq.). On obtient ainsi une nouvelle courbe de solubilité voisine de celle qui est dessinée en pointillé sur la figure 4. Elle est compatible avec l'expérience qui montre qu'une solution

2M/100 de vanadate (V total = 2M/100) précipite légèrement à chaud à pH 2 et ne précipite pas à pH 2,50.

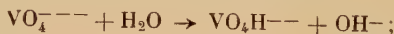
CONCLUSION. — Notre étude met en évidence la possibilité d'une identité de formules des vanadates et des phosphates; ce qui se justifie du point de vue de la systématique. Mais les phosphates et les vanadates diffèrent sensiblement par les vitesses de transformation entre formes simples et formes condensées. C'est ainsi qu'il y a condensation et décondensation, chez les vanadates, puisque les vitesses de réaction sont suffisamment grandes. Il n'en est pas de même pour les phosphates. On sait en effet que les ortho et les pyrophosphates sont stables dans tout le domaine de pH, sauf en milieu acide, où même à température ordinaire a lieu avec une vitesse notable la réaction de décondensation :



RÉSUMÉ

Les 4 paliers de la courbe de neutralisation des orthovanadates (V_2O_5 , $3\text{Na}_2\text{O}$) peuvent représenter les réactions et équilibres suivants :

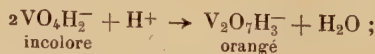
a) neutralisation des ions OH^- formés par :



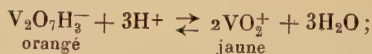
b) l'équilibre :



c) la condensation :



d) l'équilibre :



avec :

$$K = \frac{(\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_3^-)(\text{H}^+)^3}{(\text{VO}_2^+)^2} \approx 8 \cdot 10^{-4}.$$

Si la concentration totale du vanadium est supérieure à $7 \cdot 10^{-2}$ environ, il peut y avoir précipitation de pentoxyde V_2O_5 , aq. Les produits de solubilité à 25° (pentoxyde non évolué) sont approximativement :

$$S_1 = (\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_3^-)(\text{H}^+) \approx 5 \cdot 10^{-4}$$

$$S_2 = (\text{VO}_2^+)(\text{OH}^-) \approx 8 \cdot 10^{-15}.$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JANDER-ADEN. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **144**, 197.
- (2) JANDER-ADEN. — *Z. anorg. Chem.*, 1933, **212**, 1.
- (3) BRINTZINGER-WALLACH. — *Z. anorg. Chem.*, 1935, **224**, 103.
- (4) DULBERG. — *Z. Phys. Chem.*, 1903, **45**, 129.
- (5) SOUCHAY. — *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 109.
- (6) SOUCHAY-CARPENI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 160.
- (7) H. T. S. BRITTON-ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 1261.
- (8) H. T. S. BRITTON-ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 1955.
- (9) H. T. S. BRITTON-WELFORD. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 764.
- (10) CARRIÈRE-GUITER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 329.
- (11) PRANDTL-HESS. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 103.
- (12) CANNERI-COZZI. — *Wien. Chem. Zeit.*, 1943, **46**, 193.

CHAPITRE II

EXISTENCE DU CATION VO_2^+ EN MILIEU ACIDE

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU PENTOXYDE ÉVOLUÉ

On sait qu'il existe en solution, en milieu acide fort, des ions du vanadium pentavalent. Nous avons montré au chapitre précédent que même pour des concentrations voisines de 10^{-1} , les vanadates se transformaient directement par acidification de leurs solutions en cations du vanadium pentavalent; ce qui prouvait une solubilité assez grande du pentoxyde V_2O_5 en milieu acide.

Britton et Welford (1), Meyer et Aulich (2) ont déterminé approximativement la solubilité à 18° et 100° dans différents acides forts, sans conclure sur la nature de l'ion existant en solution. Ce sont des mesures de potentiel d'oxydo-réduction qui ont permis à Carpenter (3), Hart et Partington (4) de prouver l'existence de l'ion VO_2^+ en milieu acide.

Nous nous sommes proposé de mettre en évidence l'existence de cations par des mesures de solubilité et de pH .

Remarques. — 1° Nous ne pouvons employer pour cette étude la méthode potentiométrique (construction des courbes : pH en fonction des volumes de base ou d'acide ajoutés) comme nous l'avons fait pour l'étude de la précipitation de l'hydroxyde $\text{VO}(\text{OH})_2$. Pour V_2O_5 comme pour un grand nombre d'hydroxydes le phénomène de précipitation se place en milieu trop acide pour que le palier de précipitation soit visible sur la courbe de neutralisation.

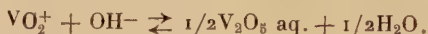
2° Toutes les mesures de solubilité obtenues en mettant en présence l'hydroxyde et le dissolvant ne permettent d'obtenir que le produit de solubilité de l'hydroxyde évolué (Produit de solubilité vrai).

I. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE

Nous avons déterminé à 100° la solubilité de l'hydroxyde évolué en fonction de l'activité des ions H^+ . Si le pentoxyde de vanadium passe en solution acide sous forme d'ion VO_2^+ , nous avons la réaction d'équilibre :



que l'on peut aussi écrire :



A cette dernière équation correspond le produit de solubilité :

$$S = (VO_2^+)(OH^-).$$

Nous devons donc vérifier que :

$$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)} = \frac{S}{K_{H_2O}} = \text{Cte.}$$

Le pentoxyde évolué est chauffé en présence de solutions acides de titres variés, durant 4 heures à douce ébullition au reflux. Puis, l'excès est filtré à chaud. On peut alors mesurer le pH , et titrer le vanadium dissous, après refroidissement à 25° car les résultats ainsi obtenus permettent de calculer le produit de solubilité à 100°. En effet, d'une part les résultats de Britton-Welford et Meyer-Aulich montrent que la solubilité du pentoxyde évolué est plus faible à chaud qu'à froid ; il ne peut donc se former ni solution colloïdale, ni dépôt de V_2O_5 par refroidissement. D'autre part, la concentration des ions H^+ , dans ce cas particulier, est pratiquement la même aux deux températures puisque nous opérons avec des solutions d'acides forts HCl , ClO_4H ... (pratiquement complètement dissociés dans les deux cas) et que les ions H^+ ne participent à aucune réaction au cours du refroidissement :

— Il n'y a pas de précipitation d'hydroxyde.

— La formation éventuelle de complexes ne fait pas intervenir les ions H^+ , puisque les anions complexants sont neutres au sens de Brönsted ; par exemple :



Seul le coefficient d'activité varie avec la température.

Pour des forces ioniques inférieures à 0,2, on sait que le coefficient d'activité dans l'eau à 25° peut être calculé par la formule :

$$-\log f_{25} = \frac{0,5Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 0,33\sqrt{\mu a} \cdot 10^8}$$

Pour l'eau à 100°, il vient :

$$-\log f_{100} = \frac{0,61Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 0,35\sqrt{\mu a} \cdot 10^8}$$

Comme la force ionique au cours du refroidissement ne varie pas (ou légèrement s'il y a formation de complexes) on a donc pratiquement la relation suivante entre les deux logarithmes (pour $\mu < 0,2$) : $\frac{\log f_{100}}{\log f_{25}} = 1,21$. Elle nous permettra de calculer l'activité des ions H^+ à 100° à l'aide des mesures de pH effectuées à 25°.

Remarque. — Nous supposerons en outre que le coefficient d'activité de l'ion positif monovalent VO_2^+ est pratiquement égal ou toujours proportionnel à celui de l'ion H^+ .

II. — RÉACTIFS

1° *Préparation du pentoxyde.* — Dans un bécher, on acidifie une solution de vanadate de sodium (5M/100 environ) par l'acide perchlorique jusqu'à pH 2 environ. Puis on porte doucement à l'ébullition en agitant ; l'hydroxyde précipite. On prolonge l'ébullition quelques instants, laisse refroidir, filtre et lave à l'eau tiède.

2° *Solutions acides.* — Ce sont des solutions exactement $2 \cdot 10^{-2}N$, $5 \cdot 10^{-2}N$, $10^{-1}N$ et $5 \cdot 10^{-1}N$ des acides ClO_4H , ClH , SO_4H_2 .

III. — MESURES

1° *Titrage du vanadium pentavalent.* — *Principe.* — Il est dosé directement en milieu sulfurique 2N par une solution titrée de fer ferreux en présence d'acide phosphorique et de diphénylamine-sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction (voir mode opératoire au chapitre IX).

2° *Mesures de pH.* — Le pH est mesuré à 25° à l'aide d'une électrode de verre donnant en milieu acide des potentiels parfaitement reproductibles. Avant chaque série de mesures on trace une courbe

d'étalonnage : potentiel/ pH , à l'aide de solutions d'acide fort, ajustées avec soin à des pH parfaitement connus. Par exemple :

Solutions d'acide chlorhydrique	pH d'après Falkenhagen (5)	Potentiels mesurés Electrode Jouan 1 456
0,010N	2,045	0,039
0,050N	1,38	0,000
0,100N	1,10	— 0,018
0,500N	0,43	— 0,057

On obtient ainsi une droite.

IV. — RÉSULTATS

1° *Solubilité dans l'acide perchlorique.* — Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Durée de chauffage : 4 heures.

Remarque. — Pour les temps de chauffage compris entre 3 et 15 heures la concentration finale du vanadium pentavalent est la même :

Conc. initiale	pH à 25°	f_H^+ à 25°	f_R^+ à 100°	(H+) à 100°	$[VO_2^+]$	(VO ⁺) à 100°	$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ à 100°
2N/100	1,91	0,87	0,85	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$
5N/100	1,45	0,84	0,81	$3,34 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$
N/10	1,18	0,79	0,755	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$
5N/10	0,57	0,745	0,70	$2,54 \cdot 10^{-1}$	$5,42 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-1}$
Moyenne : $1,36 \cdot 10^{-1}$							

La valeur pratiquement constante du rapport $\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ vérifie l'hypothèse de l'existence de l'ion VO_2^+ en milieu acide. Elle permet aussi de supposer que l'ion perchlorique ne donne pas de complexes stables à chaud avec VO_2^+ .

2° *Solubilité dans l'acide chlorhydrique.* — Durée de chauffage : 4 heures.

Conc. initiale	pH à 25°	f_{H}^{+} à 25°	f_{H}^{+} à 100°	(H ⁺) à 100°	[VO ₂ ⁺]	(VO ₂ ⁺) à 100°	$\frac{(\text{VO}_2^{+})}{(\text{H}^{+})}$ à 100°
N/100	2,15	0,90	0,88	$6,93 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-1}$
2N/100	1,83	0,87	0,85	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$
5N/100	1,48	0,84	0,81	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
N/10	1,23	0,795	0,76	$5,65 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$
5N/10	0,70	0,74	0,695	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-1}$
Moyenne : $1,90 \cdot 10^{-1}$							

Ici encore la valeur du rapport est pratiquement constante, mais sa valeur moyenne est légèrement supérieure à celle des résultats précédents ($1,36 \cdot 10^{-1}$). On peut supposer qu'il subsiste à chaud des complexes chlorhydriques peu stables.

Produit de solubilité. — On peut à l'aide de ces deux séries de résultats calculer le produit de solubilité à 100° du pentoxyde évolué.

Nous prendrons pour valeur du rapport $\frac{(\text{VO}_2^{+})}{(\text{H}^{+})}$ la moyenne des résultats relatifs aux solutions perchloriques soit $1,3 \cdot 10^{-1}$.

Il vient :

$$\frac{(\text{VO}_2^{+})}{(\text{H}^{+})} = \frac{S}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,3 \cdot 10^{-1}$$

avec :

$$S = (\text{VO}_2^{+})(\text{OH}^{-})$$

à 100° :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 5,75 \cdot 10^{-13}$$

d'où :

$$S_{100} = 7,5 \cdot 10^{-14}.$$

On peut obtenir aussi une valeur approchée du produit de solubilité à température ordinaire du pentoxyde évolué. Les résultats de Britton-Welford (1) montrent que pour une même concentration ini-

tiale d'acide perchlorique ou chlorhydrique, la différence de solubilité à 100° et à 18° est faible. On peut écrire approximativement :

$$\frac{[\text{VO}_2^+]_{18}}{[\text{VO}_2^+]_{100}} = 1,2.$$

Le rapport $\frac{(\text{VO}_2^+)}{(\text{H}^+)}$ aurait donc pour valeur approchée à 25° : $1,5 \cdot 10^{-1}$, au lieu de $1,3 \cdot 10^{-1}$. Ce qui donne pour S avec $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$:

$$S_{25} = 1,5 \cdot 10^{-15}.$$

On peut comparer cette valeur à celle du produit de solubilité du pentoxyde non évolué que nous avons donné au chapitre précédent ($8 \cdot 10^{-15}$). L'évolution de V_2O_5 se traduit par un produit de solubilité (et une solubilité) environ 6 fois plus petit.

3° *Solubilité dans l'acide sulfurique.* — Dans le cas de l'acide sulfurique, la méthode que nous avons décrite n'est plus utilisable rigoureusement car l'acide sulfurique ne possède qu'une acidité forte. La deuxième acidité a pour pK à 25° : 1,9. La dissociation, et par conséquent, la concentration des ions H^+ peut être sensiblement différente à chaud et à froid. Les mesures que nous avons faites permettent cependant de comparer la solubilité dans les trois acides. Dans le tableau ci-dessous, nous ne donnons que le pH mesuré à 25° et la concentration du vanadium.

Concentration initiale	pH à 25°	$[\text{VO}_2^+]$
2N/100	2,10	$2,6 \cdot 10^{-3}$
5N/100	1,75	$7,50 \cdot 10^{-3}$
N/10	1,38	$1,72 \cdot 10^{-2}$
5N/10	0,75	$6,7 \cdot 10^{-2}$

En comparant ces résultats aux précédents, on voit que pour une même concentration initiale de l'acide la concentration du vanadium est toujours plus grande dans les solutions sulfuriques. On peut donc supposer l'existence de complexes sulfuriques peu stables.

RÉSUMÉ

C'est l'ion VO_2^+ qui existe en milieu acide :

— Produit de solubilité à 100° du pentoxyde évolué : $S_{100} = 7,5 \cdot 10^{-14}$.

— » » à 25° » » $S_{25} \approx 1,5 \cdot 10^{-15}$.

— Existence de complexes chlorhydriques et sulfuriques peu stables, les complexes sulfuriques sont les plus stables.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. T. S. BRITTON-WELFORD. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 895.
- (2) MEYER-AULICH. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **194**, 278.
- (3) CARPENTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1847.
- (4) HART et PARTINGTON. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 1532.
- (5) FALKENHAGEN. — *Electrolytes*.

CHAPITRE III

VANADIUM TÉTRAVALENT

PRÉCIPITATION DE L'HYDROXYDE

En milieu acide le vanadium tétravalent existe sous forme d'ion vanadyle VO^{++} .

Préparation de la solution d'ions vanadyles. — Dans toutes nos recherches sur le vanadium tétravalent nous avons employé une solution perchlorique, ceci parce que l'anion perchlorique ne donne pratiquement pas de complexes avec les cations.

Méthode à l'hydrogène sulfuré (1). — *Principe.* — Réduction par l'hydrogène sulfuré d'une suspension d'acide vanadique (V_2O_5) dans l'acide perchlorique décimormal.

La solution obtenue ne renferme ni soufre colloïdal, ni vanadium pentavalent. Son *pH* est voisin de 2.

Nous l'avons titrée par deux méthodes différentes :

a) par potentiométrie, vers *pH* 1,5, à 50° - 60° : oxydation par le permanganate ;

b) après oxydation par le permanganate en léger excès, et destruction de l'excès d'oxydant par l'azoture de sodium, nous avons titré

par le fer ferreux en milieu sulfurique 3N, en présence de diphénylamine-sulfonée comme indicateur (voir au chapitre IX la description de la méthode).

Les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent à 0,2 0/0 près. Le titre de la solution est voisin de 10^{-2} .

La solution acide ne s'oxyde pas à l'air de façon sensible. Au bout d'un mois, nous n'avons trouvé aucun changement du titre.

L'acidité libre est déterminée avec précision à l'aide des complexes oxaliques de l'ion vanadyle (voir la description de la méthode au chapitre V).

COURBE DE NEUTRALISATION DE LA SOLUTION D'IONS VANADYLES

Dès pH 3-4, les composés du vanadium tétravalent s'oxydent au contact de l'air. Nous avons donc opéré en atmosphère d'azote.

La courbe de la figure 5 représente la neutralisation d'une solution $1,160 \times 10^{-2}$ en ion VO^{++} , par la soude 0,990N/10. Le volume initial est 45,0 cm³. L'acidité libre correspond à 5,00 cm³ de soude 0,990N/10.

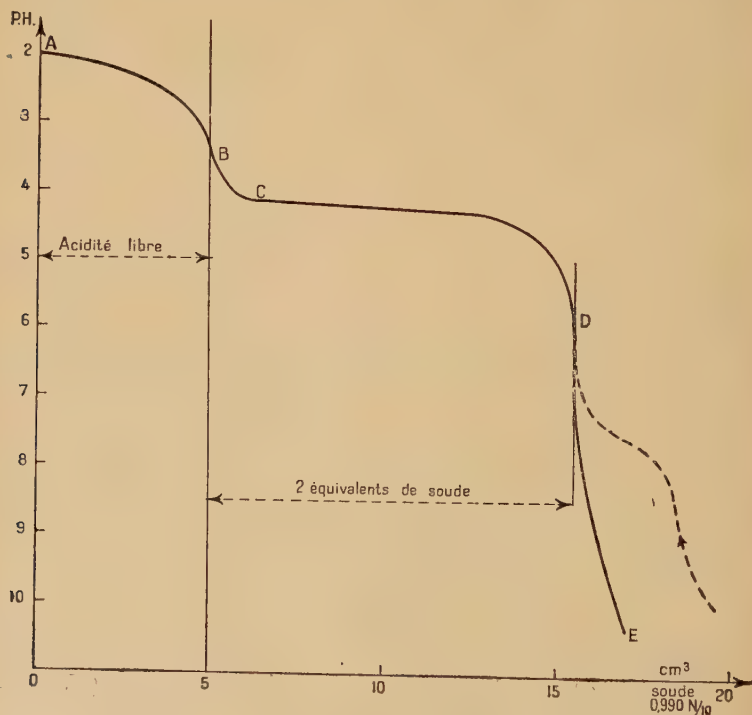
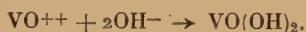


Fig. 5.

1° *La partie AB* (jusqu'à pH 3,5 environ) correspond à la neutralisation de l'acide fort $(\text{H}_3\text{O})^+$ que l'on désigne par « acidité libre ». On voit qu'il est difficile sinon impossible de déterminer directement avec précision cette acidité libre, car il n'y a pas de chute brusque du pH au point équivalent;

2° *Au point C* débute le palier de précipitation. On voit que la précipitation de l'hydroxyde est complète en D, après addition, à partir de la droite d'acidité libre (5 cm³), de 10,5 cm³ de soude 0,990N/10. Ceci correspond exactement à l'addition de deux équivalents de base conformément à l'équation :



Ce résultat est en désaccord avec ceux de Britton (2) (3) qui trouve que la précipitation de l'hydroxyde demande plus de deux équivalents de base, et explique ce phénomène par la formation d'un hypothétique vanadite de sodium peu soluble. On peut dire qu'il ne se produit ni sels basiques en quantité sensible, ni adsorption notable au cours de la précipitation en milieu perchlorique.

3° *Portion de la courbe DE.* — On sait que l'hydroxyde de vanadyle est un ampholyte. On peut donc s'attendre à trouver au delà du point D le palier correspondant à la redissolution du précipité. C'est ce palier (dessiné en pointillé sur la figure 5) que l'on obtient en acidifiant une solution alcaline de vanadium tétravalent (hypovanadate). Il débute vers pH 8,0 lorsque la concentration totale du vanadium est voisine de 10^{-2} . La précipitation est lente; mais peut être accélérée par élévation de la température. Elle est pratiquement terminée vers pH 6: après addition de 1/2 équivalent H^+ . Ceci permet de supposer l'existence vers pH 8-9 de l'ion $\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-$ (ou $\text{V}_4\text{O}_9^{--}$). La réaction de précipitation s'écrit :



Le produit de solubilité est $\text{S}_2 = (\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-)(\text{H}^+) \neq 5.10^{-11}$. Or, on constate que la courbe de la figure 5 ne présente pas de palier de redissolution de l'hydroxyde. La forme de la portion DE peut s'expliquer par la redissolution très lente du précipité. Nous voyons deux causes possibles du phénomène :

a) *Evolution du précipité.* — On constate que le pH d'une solution d'ion vanadyle en contact avec l'hydroxyde fraîchement précipité diminue avec le temps. Ceci est dû à l'évolution du précipité qui s'accompagne d'une diminution sensible de la solubilité. Cette diminution entraîne la précipitation d'une nouvelle quantité d'hydroxyde; des ions OH^- sont donc consommés, et le pH diminue.

Arrêtons par exemple la précipitation d'une solution N/100 lorsque la moitié du vanadium est précipitée; le pH est alors 4,27. Au bout

d'une demi-heure, il est devenu égal à 4,10. Une telle diminution du pH conduit à un produit de solubilité seulement cinq fois plus faible. Cependant, il semble que l'évolution du précipité est plus rapide en milieu neutre, mais elle ne peut être tenue pour seule responsable de l'insolubilisation quasi totale de l'hydroxyde de vanadyle.

b) *Structure différente de l'hydroxyde et des anions du vanadium tétravalent.* — Pour la grande majorité des hydroxydes amphotères, il existe une analogie de structure entre la forme hydroxyde et la forme anion.

Exemples :

Forme hydroxyde	Forme anion
$AlO_3H_3, aq. \rightarrow$	$AlO_2^-, aq.$
$FeO_3H_3, aq. \rightarrow$	$FeO_2^-, aq.$
$CrO_3H_3, aq. \rightarrow$	$CrO_2^-, aq.$
$BeO_2H_2, aq. \rightarrow$	$BeO_2H^-, aq.$
$ZnO_2H_2, aq. \rightarrow$	$ZnO_2H^-, aq.$
$PbO_2H_2, aq. \rightarrow$	$PbO_2H^-, aq.$

Or, nous avons montré que le vanadium tétravalent existe en milieu alcalin vraisemblablement sous forme d'anions $V_2O_5H^-$ ou VO_3^- . Si l'on suppose que l'hydroxyde précipite sous la forme $VO(OH)_2$, on voit que l'analogie de structure n'existe pas, et l'on conçoit que le passage d'un corps peu soluble monomoléculaire, à un anion di ou tétramoléculaire se fasse lentement si l'on suppose qu'il s'effectue par l'intermédiaire des particules restant en très faible concentration dans la solution, et qu'il nécessite la rencontre de plusieurs d'entre elles.

Remarque. — Par suite de l'évolution du précipité avec le temps, la partie CD de la courbe de précipitation (palier de précipitation) n'est pas parfaitement reproductible. Sa forme dépend essentiellement du temps qui s'écoule entre chaque addition de soude. Si la précipitation complète de l'hydroxyde est suffisamment rapide (quelques minutes; cas de la figure 5), la partie de la courbe CD est très voisine de la courbe de précipitation théorique (courbe logarithmique). Ainsi, la précipitation débute à pH 4,15; lorsque les 9/10 du vanadium sont précipités, la concentration des ions VO^{++} est devenue 10 fois plus faible et d'après l'expression du produit de solubilité, le pH doit avoir baissé de 0,5 unité de pH (soit pH 4,65). La courbe expérimentale indique (abscisse 14,5) un pH de 4,7, ce qui est en très bon accord avec la théorie.

4° *Partie BC.* — Sur la figure 6a, nous avons représenté la courbe

de précipitation théorique d'un hydroxyde. La partie AB correspond à la neutralisation de l'acidité libre. Au point C, le produit de solubilité :

$$(M^{n+})(OH^{-})^n = S$$

est dépassé et le palier de précipitation s'amorce presque perpendiculairement à la direction des ordonnées (pH). Dans le cas d'un ion monovalent, il est possible que l'on obtienne une courbe se rapprochant de la courbe théorique.

Mais dans le cas d'un ion polyvalent (Fe^{3+} , Al^{3+} , VO^{++}), il est logique de supposer qu'il peut se produire, avant la précipitation, des ions intermédiaires tels $VO(OH)^{+}$. Autrement dit, il se produira la

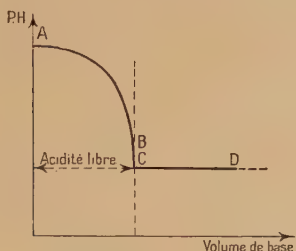


Fig. 6a.

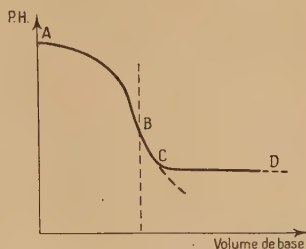


Fig. 6b.

neutralisation de la première acidité de l'ion acide considéré. Nous aurons par exemple le couple acide-base :



avec la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO(OH)^{+})(H^{+})}{(VO^{++})} = K_1.$$

La partie BC de la courbe qui précède le palier de précipitation correspond à cette neutralisation. Lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde est dépassé, la précipitation s'amorce suivant CD (fig. 6b).

PRODUIT DE SOLUBILITÉ

Il est donné par la relation :

$$(VO^{++})(OH^{-})^2 = S_1.$$

On doit calculer S_1 de la manière suivante :

Ecrivons que jusqu'au début de précipitation la relation ci-dessous est toujours vérifiée :

$$[VO^{++}] + [VO(OH)^{+}] + [VO_2(OH)_2] = c.$$

c étant la concentration totale.

Si nous supposons que les molécules $\text{VO}(\text{OH})_2$ n'existent pas dans la solution, ou que leur concentration est négligeable il vient :

$$[\text{VO}^{++}] + [\text{VO}(\text{OH})^+] = c \quad \text{ou} \quad \frac{(\text{VO}^{++})}{f_{\text{VO}^{++}}} + \frac{(\text{VO}(\text{OH})^+)}{f_{\text{VO}(\text{OH})^+}} = c.$$

Entre (VO^{++}) et $\text{VO}(\text{OH})^+$ nous avons la relation :

$$\frac{(\text{VO}(\text{OH})^+)(\text{H}^+)}{(\text{VO}^{++})} = K_1.$$

La relation précédente peut s'écrire :

$$(\text{VO}^{++}) \left[\frac{1}{f_{\text{VO}^{++}}} + \frac{K_1}{f_{\text{VO}(\text{OH})^+} \cdot (\text{H}^+)} \right] = c.$$

Au début de la précipitation, (VO^{++}) est donnée par le produit de solubilité :

$$(\text{VO}^{++}) = \frac{S_1}{(\text{OH}^-)^2} = \frac{S_1(\text{H}^+)^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

d'où la relation :

$$S_1 \left[\frac{(\text{H}^+)^2}{f_{\text{VO}^{++}}} + \frac{K_1 \cdot (\text{H}^+)}{f_{\text{VO}(\text{OH})^+}} \right] = c \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

Il suffit donc de déterminer les $p\text{H}$ de début de précipitation pour deux concentrations totales données pour calculer K_1 et S_1 .

RÉSULTATS

Nous avons obtenu par exemple :

pour $[\text{VO}^{++}] = 1,02 \cdot 10^{-2}$: $p\text{H}$ de précipitation $= 4,13$
 pour $[\text{VO}^{++}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$: $p\text{H}$ de précipitation $= 4,57$.

La relation précédente donne :

$$\begin{cases} K_1 = 1,7 \cdot 10^{-5} & \text{ou} & pK_1 = 4,77 \\ S_1 = (7,4 \pm 1) \cdot 10^{-23}. \end{cases}$$

RÉSUMÉ

a) La précipitation de l'hydroxyde est précédée de la formation d'ions intermédiaires $\text{VO}(\text{OH})^+$.

b) C'est bien l'hydroxyde $\text{VO}(\text{OH})_2$ qui précipite, sans formation de sels basiques (en milieu perchlorique), ni adsorption notable.

c) Pour une solution $M/100$ d'ion VO^{++} , la précipitation débute à $p\text{H}$ 4,13 (à 20°).

d) Le précipité d'hydroxyde évolue lentement avec le temps.

e) Produits de solubilité de l'hydroxyde :

$$S_1 = (\text{VO}^{++})(\text{OH}^-)^2 = 7,4 \cdot 10^{-23}$$

$$S_2 = (\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-)(\text{H}^+) \neq 5 \cdot 10^{-11}$$

Constante d'acidité K_1 du couple $\text{VO}^{++} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$.

$$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad \text{ou} \quad pK_1 = 4,77.$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) YOST et CLAUSSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3350.
- (2) H. T. S. BRITTON. — *J. Chem. Soc. London*, 1934, 1842.
- (3) H. T. S. BRITTON-G. WELFORD. — *J. Chem. Soc. London*, 1940, 758.

CHAPITRE IV

LE COUPLE OXYDO-RÉDUCTEUR $\text{V}^{(\text{v})}/\text{V}^{(\text{iv})}$

POTENTIEL APPARENT EN FONCTION DU $p\text{H}$

Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction du système $\text{V}^{(\text{v})}/\text{V}^{(\text{iv})}$ qui figurent dans la littérature sont nombreuses (voir p. 737). Elles donnent en général le potentiel du couple pour une concentration déterminée d'un acide fort ou d'une base forte. Il est rare de trouver une indication sur le $p\text{H}$ des solutions et sur la variation du potentiel en fonction de l'activité des ions hydrogène. Nous nous sommes proposé de tracer la courbe du potentiel apparent en fonction du $p\text{H}$ et de l'interpréter à l'aide des résultats des chapitres précédents. Rappelons que seul le potentiel apparent est utilisable directement par le chimiste : c'est celui du système pour des concentrations totales en oxydant et en réducteur égales. Il varie sous l'influence du $p\text{H}$, par suite de la disparition de certains ions par formation de composés peu ionisés, avec la force ionique, etc... Il permet de prévoir les réactions d'oxydo-réduction, de dismutation et les domaines d'existence des différents ions et molécules.

I. EN MILIEU TRÈS ACIDE. — On sait que généralement à partir du $p\text{H}$ 0, le potentiel augmente rapidement avec la concentration de l'acide fort. On ne peut qu'enregistrer les résultats expérimentaux. Il est difficile de les interpréter rigoureusement : la variation des coefficients d'activité est en général très mal connue, et lorsque augmente la concentration de l'acide on s'écarte de plus en plus du

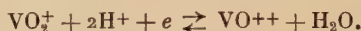
milieu aqueux puisque la concentration des ions et molécules de l'acide devient du même ordre de grandeur que celle des molécules d'eau. Toutefois le potentiel mesuré renseigne parfaitement sur les propriétés chimiques du système, qui doit devenir très oxydant en milieu acide concentré. Par exemple, l'indicateur coloré orthophé-nanthroline ferreuse dont le potentiel varie peu avec le pH , n'est pas oxydé par le couple $V^{(v)}/V^{(iv)}$ en milieu chlorhydrique 2N. Il l'est en milieu 5N.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau suivant. Nous avons opéré en milieu perchlorique pour éviter la formation de complexes; nous avons montré précédemment que l'ion SO_4^{--} par exemple, complexe légèrement VO^{++} et VO_2^+ .

ClO_4H Normalité	Potentiel
9,5	1,30
5	1,18
2	1,06
1 ($pH = 0,1$)	1,02

Nous rappelons que les potentiels sont déterminés par rapport à celui de l'électrode normale d'hydrogène, pris pour 0.

II. ENTRE pH 0 ET pH 1,5. — Nous avons vérifié : 1° que le système est réversible; 2° que la variation du potentiel en fonction du pH est conforme à l'équilibre :



1) Le potentiel du couple est donné par la relation :

$$E = E_0 + 0,058 \log. \frac{(VO_2^+)(H^+)^2}{(VO^{++})}$$

E_0 est le potentiel normal. Rappelons qu'il est défini par la valeur 1 du rapport des activités des ions VO_2^+ et VO^{++} , et par $(H^+) = 1$. Carpenter (1) l'a déterminé avec soin, et l'a trouvé égal à 1,00 volt. A pH constant et à force ionique constante on peut donc écrire :

$$E = A + 0,058 \log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}$$

La figure 7 représente la variation du potentiel en fonction du logarithme du rapport $\frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}$ à pH 1,10. La force ionique des solutions ($1,25 \cdot 10^{-1}$) est maintenue constante par addition de perchlorate de sodium. Pour la valeur 1 du rapport la concentration des deux ions est 10^{-2} . On voit que le potentiel varie comme $0,058 \log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}$ tant

que la concentration de l'un des ions est supérieure à 10^{-4} environ :

$$\log. \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{++}]} = \log. \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 2 \quad \text{et} \quad \log. \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{++}]} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = -2.$$

Lorsque la concentration de l'un des ions devient inférieure à cette valeur, la variation du potentiel ne suit plus la théorie. La courbe

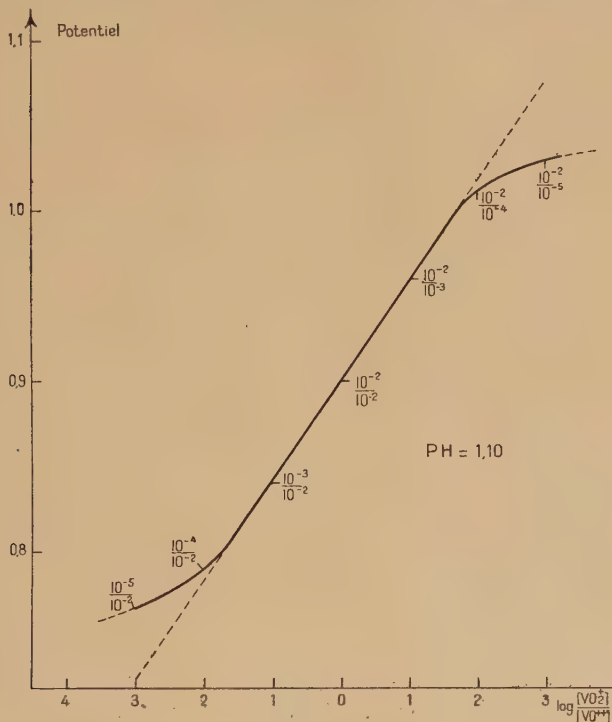


Fig. 7.

tend vers une limite qui serait le potentiel d'une solution ne renfermant pratiquement que l'un des deux ions. Mais le potentiel d'une telle solution n'est pas parfaitement reproductible. Il ne peut être défini qu'à 0,01 ou 0,02 près (Ici $1,04 \pm 0,01$ pour VO_2^+ et $0,76 \pm 0,01$ pour VO^{++}).

2° Dans la relation $E = E_0 + 0,058 \log. \frac{(\text{VO}_2^+)(\text{H}^+)^2}{(\text{VO}^{++})}$ faisons $\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{++}]} = 1$.
Il vient :

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{f_{\text{VO}_2^+} \cdot (\text{H}^+)^2}{f_{\text{VO}^{++}}}$$

ou encore :

$$E = E'_0 - 0,116 \text{ pH}.$$

On peut vérifier facilement que le potentiel varie comme 0,116 pH entre les pH 0 et 1,5 environ.

Ainsi en milieu perchlorique normal (soit $\text{pH} = 0,1$) on a $E = 1,018$. A pH 1,1, on trouve $E = 0,900$ d'où $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = 0,118$, en parfait accord avec la théorie.

III. ENTRE pH 1,5 ET pH 3 ENVIRON. — La courbe représentant la variation du potentiel apparent en fonction du pH est représentée en trait plein sur la figure 8 : courbe 1/1 $\left(\frac{7 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}}\right)$. Entre les pH 1,5 et 3, la pente de cette courbe devient très sensiblement supérieure à celle de la portion précédente (pH 0 à 1,5 : $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = 0,116$). L'explication de ce phénomène est la suivante :

On peut montrer, à pH 3,5 par exemple, que les vanadates orangés, qui représentent à ce pH le vanadium pentavalent, n'ont pratiquement aucune influence sur le potentiel que l'on mesure : les vanadates orangés ($\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_3^-$ ou $\text{V}_6\text{O}_{17}\text{H}^{---}$) oxydent très lentement ; aussi le système $2\text{VO}^{++} + 5\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7\text{H}_3^- + 7\text{H}^+$ est-il pratiquement irréversible.

Or, nous avons montré au chapitre précédent que le passage du cation VO_2^+ aux vanadates (ou inversement) avait lieu entre les pH 3 et 1 environ. Lorsque par suite de la formation de « vanadates orangés » la concentration de l'ion VO_2^+ diminue, le potentiel apparent qui dépend du rapport des concentrations des deux ions, varie donc plus rapidement que 0,116 pH. Pour mettre ce phénomène en évidence, nous avons tracé sur la figure 8, d'une part la droite XX' qui représente la pente théorique $\left(\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = 0,116\right)$, et, d'autre part, en pointillé, la courbe que l'on obtiendrait approximativement si les concentrations des ions VO_2^+ et VO^{++} ne variaient pas, c'est-à-dire si la transformation $\text{VO}_2^+ \rightleftharpoons \text{vanadates}$ n'avait pas lieu. Elle diffère sensiblement de la droite théorique par suite de la variation des coefficients d'activité des deux ions au cours de l'acidification de la solution initiale par l'acide perchlorique (pH 3 environ). On voit que la diminution de la concentration de VO_2^+ , qui marque le début de la transformation en vanadates, devient sensible dès pH 1,5. On peut calculer la concentration du cation en chaque point en écrivant que la différence de potentiel, à un pH donné, entre la courbe expérimentale et la courbe en pointillé est due à la diminution de la concentration de VO_2^+ ; on peut donc espérer déterminer à l'aide de ces courbes le

degré de condensation des vanadates orangés, par exemple en montrant que seule la relation $\frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^3}{(VO_2^+)^2} = K$ qui correspond à l'équilibre :

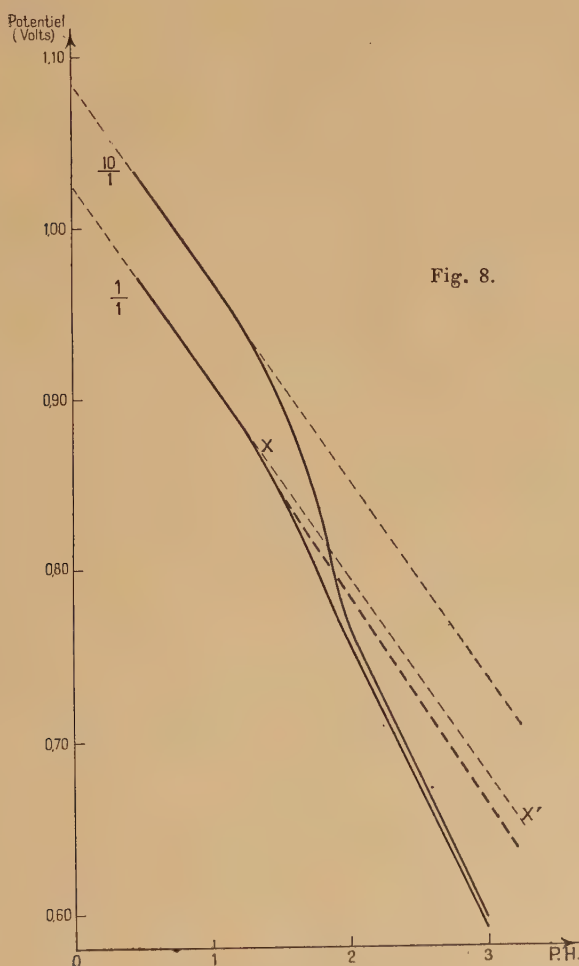
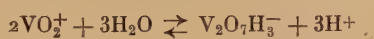


Fig. 8.

conserve une valeur constante à tout pH situé entre 1,5 et 3. Malheureusement le tracé de la courbe en pointillé est approché (on ne connaît qu'approximativement la variation des coefficients d'activité).

D'autre part, les ions et molécules qui existent en solution dans ce

domaine de pH sont mal connus : on peut avoir par exemple, à côté de VO_2^+ et de $V_2O_7H_3^-$ des molécules $V_2O_7H_4$ et, si l'on suppose l'existence d'hexavanadates, tous les ions depuis $V_6O_{17}H^{---}$ jusqu'à $V_6O_{17}H_4$.

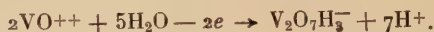
On peut cependant calculer K à différents pH en supposant que la concentration des molécules $V_2O_7H_4$ est faible. La valeur moyenne de K est voisine de 6.10^{-4} ; en bon accord avec celle que nous avons donnée au chapitre premier (8.10^{-4}).

Remarques. — 1° Nous avons tracé aussi, en trait plein, sur la figure 8 la courbe du potentiel apparent pour la valeur 10 du rapport $V(V)/V(IV)\left(\frac{7.10^{-2}}{7.10^{-3}}\right)$. Elle met mieux en évidence que la courbe 1/1 la variation rapide du potentiel par suite de la disposition des ions VO_2^+ . Elle se confond pratiquement avec la courbe 1/1 vers pH 3; ce qui montre que les « vanadates orangés » ($V_2O_7H_3^-$, $V_6O_{17}H^{---}$) n'ont aucune influence sur le potentiel apparent.

2° Entre pH 1,5 et pH 3 nous avons en solution un système irréversible ($VO^{++}/V_2O_7H_3^-$) et un système réversible (VO^{++}/VO_2^+).

C'est ce dernier qui impose son potentiel (tant que la concentration du cation VO_2^+ reste supérieure à une certaine valeur).

IV. A $pH > 3$. — Nous avons montré que les vanadates orangés n'avaient pas d'influence sur le potentiel. Il est cependant reproductible entre pH 3 et pH 3,75 environ. La pente de la courbe potentiel/ pH est alors égale à 0,20, ce qui s'explique ainsi : la réaction d'oxydation des ions VO^{++} en vanadates s'écrit :



S'il y avait équilibre le potentiel du couple serait donné par :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log. \frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^7}{(VO^{++})^2}.$$

Or, Gauguin (2) a montré récemment, d'une part que la variation du potentiel apparent en fonction du pH (en milieu alcalin) du système irréversible :



est représentée par :

$$E = A + 0,01 \log. \frac{(H^+)^8}{(SCN^-)},$$

et d'autre part que la courbe obtenue permet de prévoir les propriétés des thiocyanates.

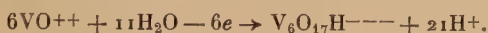
Nous écrirons de même :

$$E = E'_0 + 0,029 \log. \frac{(H^+)^7}{(VO^{++})^2}$$

et si l'activité de l'ion VO^{++} est constante :

$$E = A - 0,203 pH \quad \text{d'où :} \quad \frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0,203.$$

Remarque. — On arrive au même résultat : $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0,203$ en supposant l'existence d'hexavanadate $V_6O_{17}H^{---}$:



A pH 3,7 environ (pour $[VO_2^+] = [VO^{++}] = 10^{-2}$) intervient un nouveau phénomène : la solution qui était verte devient vert noir par suite de la formation d'un composé du vanadium pentavalent et du vanadium tétravalent qui reste colloïdal. Le colloïde floccule lentement pendant plusieurs semaines comme nous l'ont montré des solutions colloïdales conservées en tubes scellés.

L'étude des courbes : pH en fonction du volume de soude ajoutée, montre que le pH de précipitation de ce composé colloïdal dépend de la valeur du rapport $V^{(v)}/V^{(iv)}$; ainsi pour $[V^4] = C^{te} = 10^{-2}$, on trouve, pour $V^{(v)}/V^{(iv)} = 1$ $pH = 3,5$ et pour $V^{(v)}/V^{(iv)} = 10$ $pH = 3$. La composition du composé formé est difficile à déterminer et paraît variable. Il semble que le rapport $V^{(v)}/V^{(iv)}$ varie entre 3 et 4.

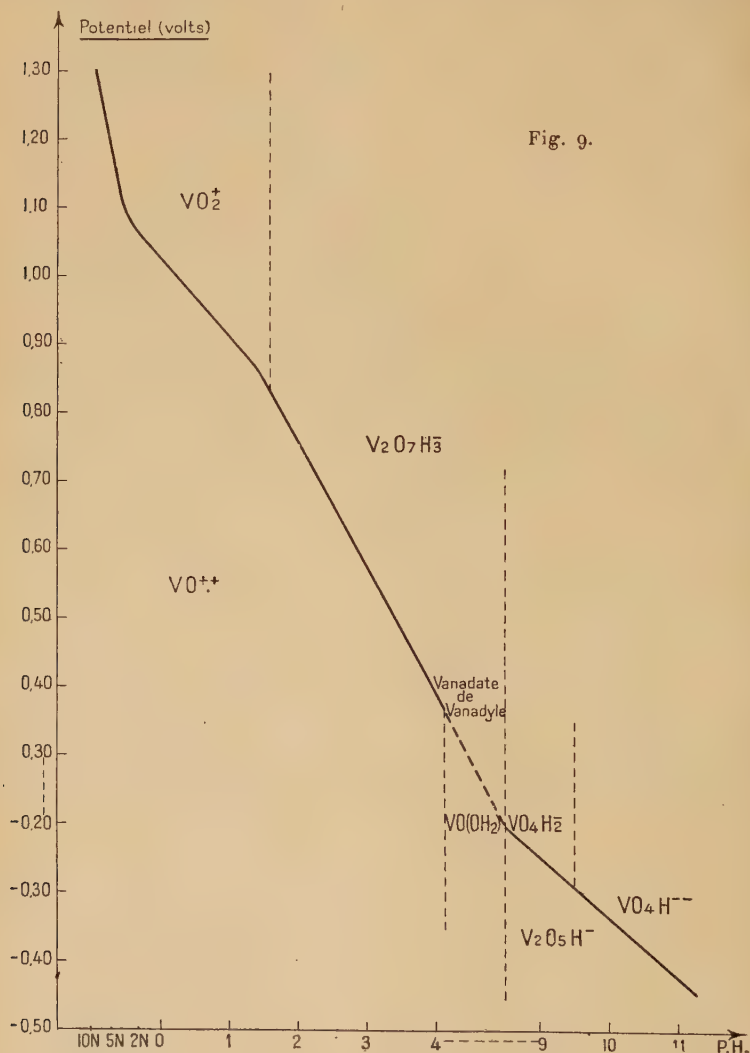
Avec la formation du colloïde des ions vanadyles disparaissent plus ou moins suivant la concentration initiale des vanadates. Ceux qui subsistent disparaissent bientôt (entre pH 4 et 5) avec la précipitation de l'hydroxyde $VO(OH)_2$. Les potentiels mesurés à partir de pH 4 environ ne sont pas reproductibles. Il en est ainsi jusqu'à pH 8,5 environ. A ce pH , le colloïde repasse lentement en solution et l'on voit apparaître la coloration marron rouge des anions du vanadium tétravalent. Nous avons trouvé à l'équilibre les potentiels suivants :

pH	Potentiels
8,50	— 0,200
9,20	— 0,255
9,63	— 0,285
10,00	— 0,320
10,70	— 0,390

On retrouve ces valeurs du potentiel (à 0,01 volt près) avec des solutions ne renfermant que du vanadium tétravalent (pour une concentration identique).

Ces potentiels négatifs montrent que les hypovanadates sont des réducteurs puissants.

Remarque. — Lorsque l'on ajoute à une solution acide renfermant des vanadates et des ions VO^{++} de la soude, on obtient des pH 2,5 à l'endroit où tombe la goutte de réactif, et malgré une agitation



vigoureuse, la formation du colloïde. Celui-ci se redissout ensuite lentement. Sa redissolution entraîne une variation continue du pH et du potentiel, et interdit toute mesure sérieuse. Pour cette raison,

nous avons étudié la variation du potentiel en fonction du pH à partir d'une solution de pH 3 que nous avons acidifiée par l'acide perchlorique normal.

En conclusion, nous avons tracé sur la figure 9 la courbe complète potentiel apparent/ pH . Elle rassemble les principales propriétés oxydo-réductrices du système $V^{(v)}/V^{(iv)}$. Elle nous a permis de décrire deux dosages rapides du vanadium en présence de chrome (chap. IX).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. E. CARPENTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1847.
- (2) GAUGUIN. — *Thèse Paris*, 1948.
- N. H. FURMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1675.
- C. D. CORYELL et D. M. YOST. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1909.
- WALDEN-HAMMET-EDMONDS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 57.
- F. FARSTER-F. BÖTTEHER. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **151** A, 321.
- T. RUTTER. — *Z. anorg. Chem.*, 1907, **52**, 368.
- VON DEL FRESNO-L. VALDES. — *Z. anorg. Chem.*, 1929, **183**, 251-257.
- VON DEL FRESNO-É. MAIRLOT. — *Z. anorg. Chem.*, 1933, **214**, 73.
- P. BILEK. — *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.*, 1938, 430.
- WILLARD-YOUNG. — *Ind. Eng. Chem.*, 1928, **20**, 972.
- C. F. SMITH-C. A. GETZ. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 191.

CHAPITRE V

LES COMPLEXES OXALIQUES DE V^{IV}

I. — MODE D'ÉTUDE. GÉNÉRALITÉS

La famille de courbes de la figure 10 résume l'étude des complexes oxaliques de l'ion vanadyle. Ce sont des courbes de neutralisation par de la soude N/10 de solutions renfermant toutes, dans le même volume initial, une concentration égale de vanadium tétravalent et une concentration variable d'ions oxaliques, introduits par mélange d'une solution de perchlorate de vanadyle et d'une solution neutre d'oxalate de potassium. Le rapport de la concentration moléculaire totale d'oxalate à celle du vanadium, prend les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, 15. Ces nombres, pour la commodité de l'exposé, nous serviront à désigner les courbes correspondantes.

L'étude des complexes conduit à comparer leurs courbes de neutralisation à la courbe de précipitation de l'hydroxyde, dessinée en pointillé sur la figure 10. Nous la désignerons par : courbe 0.

Préparation des solutions de complexes. — La solution de perchlorate de vanadyle est préparée et titrée par la méthode décrite au chapitre précédent. La solution d'oxalate de potassium est préparée par pesée exacte du sel pur (R. P.).

Toutes les solutions de complexes oxaliques sont bleues. La coloration est nettement plus accentuée que celle d'une solution ne renfermant que des sels de vanadyle.

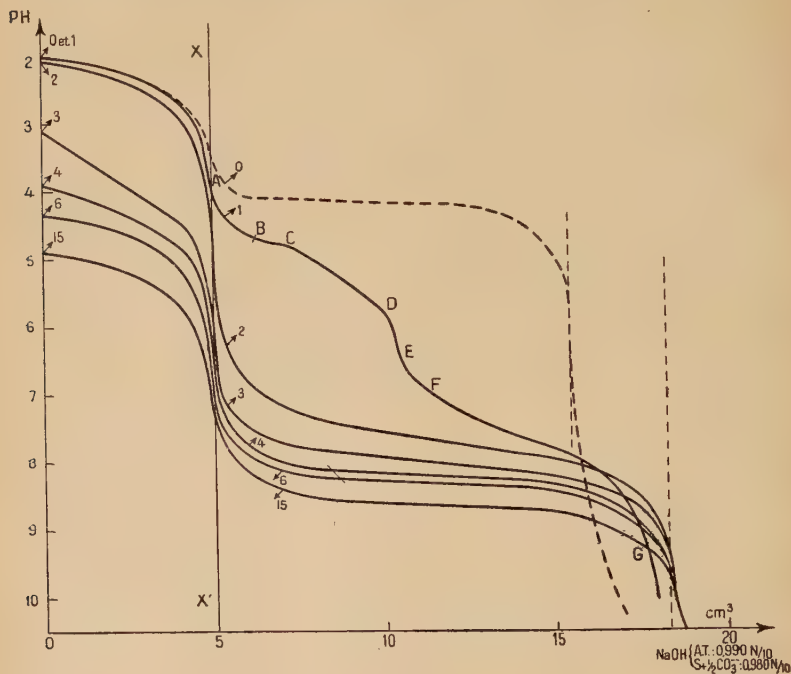


Fig. 10.

Technique des mesures. — Elles sont effectuées en atmosphère d'azote. La solution de soude contenue dans la burette était préalablement purgée d'air par un courant d'azote. La température est restée voisine de 20°.

Existence de complexes stables. — L'examen de la figure 10 montre immédiatement que la présence d'ions oxaliques élève le pH de précipitation de l'hydroxyde ; c'est-à-dire que l'ion vanadyle est fortement complexé. En effet, on voit d'après l'expression du produit de solubilité $S = (\text{VO}^{++})(\text{OH}^-)^2$, que le pH de précipitation est fonction de la concentration de l'ion vanadyle ; à un pH de précipitation élevé correspond une très faible concentration des ions VO^{++} libres.

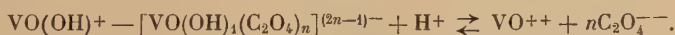
II. — FORMULES DES COMPLEXES OXALIQUES

Nous appuierons notre étude sur trois remarques essentielles :

1° *Acidité libre des solutions.* — Nous avons fait remarquer au chapitre III que l'absence de chute brusque du pH sur la courbe 0 (courbe de précipitation de l'hydroxyde) ne permet pas de déterminer avec précision l'acidité libre de la solution correspondante. Toutefois, l'examen de la courbe permet d'affirmer que le point d'inflexion est situé entre les points d'abscisses 4,8 et 5,2. Or, les courbes 2 à 15 présentent toutes un point d'inflexion et une chute brusque du pH après l'addition de 5 cm³ de soude. Toutes les solutions correspondantes possèdent donc la même acidité libre forte ou faible (voir plus loin), et l'on peut dire d'une part que l'introduction d'oxalate neutre dans la solution de perchlorate de vanadyle permet d'en déterminer avec précision l'acidité libre, et, d'autre part que la formation des complexes oxaliques de l'ion VO^{++} en milieu acide, ne met pas en jeu d'ions hydrogène, puisque l'acidité libre reste inchangée. On peut donc affirmer que les complexes sont de la forme :



Remarques. — a) Les complexes dont la formation met en jeu des ions hydrogène et dont on pourrait supposer l'existence sont, par exemple, en faisant intervenir le deuxième cation représentant le vanadium tétravalent :



b) Le raisonnement précédent passe sous silence un cas particulier important que nous allons décrire :

Supposons que la formation d'un complexe que nous désignerons par $[C]^-$ libère un ion H^+ , et que le complexe formé soit une base au sens de Brönsted. En milieu acide, nous aurons formation de l'acide correspondant : $[C]^- + H^+ \rightleftharpoons [C]H$. Le pH et l'acidité libre de la solution ne subiront donc pas de modification. Mais toutes les courbes représentant la neutralisation des solutions de ce complexe doivent se confondre à partir d'un point pour traduire la neutralisation de l'acidité faible ainsi formée. Or, les courbes de la figure 10 sont continuellement distinctes les unes des autres.

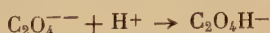
Nous verrons au chapitre suivant un exemple intéressant de ce cas particulier.

2° *Interprétation de la partie des courbes située à gauche de XX (fig. 10).* — On remarque :

- a) que la courbe 1 est confondue avec la courbe 0 ;
- b) que la courbe 2 est très voisine de cette dernière ;
- c) que toutes les autres s'en éloignent de plus en plus.

Ceci s'explique facilement de la façon suivante :

Tant que la totalité des ions oxaliques introduits est engagée dans le complexe, il subsiste dans la solution tous les ions H^+ de l'acidité libre. Par contre, lorsque la totalité des ions oxaliques n'est pas complexée, nous avons la réaction :



et le pH est donné par la relation :

$$\frac{(C_2O_4^{--})(H^+)}{(C_2O_4H^-)} = K_2.$$

K_2 est la constante d'ionisation de la deuxième acidité de l'acide oxalique ; $pK_2 = 4,1$.

Le pH de la solution dépend donc de la quantité d'ions oxaliques non complexés. En conséquence les courbes 3, 5..., etc., sont des portions de la courbe de neutralisation de la deuxième acidité de l'acide oxalique. La courbe 3 en particulier représente le palier de neutralisation car sa partie médiane est voisine du pK de la deuxième acidité. Ainsi s'explique sa forme rectiligne.

Remarque. — Les acides correspondant aux ions complexes oxaliques sont forts, sinon il y aurait une réaction semblable à la précédente soit :



et les courbes 1 et 2 ne seraient pas voisines de la courbe 0.

Tout ce qui précède nous permet d'affirmer qu'il existe un complexe stable renfermant deux ions oxaliques pour un ion vanadyle.

En effet la courbe 2 est très voisine de la courbe 0 : il n'y a donc pas d'ions oxaliques libres en quantité sensible. D'autre part cette courbe montre aussi que la concentration des ions vanadyles libres dans la solution est très faible puisque le pH de précipitation de l'hydroxyde se trouve considérablement augmenté, on peut le situer au moins au-dessous du point d'intersection de la courbe et de la droite XX' , c'est-à-dire à un pH supérieur à 5,5 (quelle que soit d'ailleurs la signification de la portion de courbe située à droite de XX'). Nous rappelons que le produit de solubilité de l'hydroxyde est :

$$S = 7,4 \cdot 10^{-23}.$$

A pH 5,5 on aurait déjà $(VO^{++}) \neq 10^{-6}$.

Le complexe s'écrit donc (à $(H_2O)_n$ près) : $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$.

Les courbes 3, 4..., 15 montrent que les solutions correspondantes renferment des concentrations croissantes d'ions oxaliques libres. C'est-à-dire que s'il existe des complexes oxaliques renfermant plus de deux ions oxaliques pour un ion vanadyle, ces complexes sont

nettement moins stables que celui décrit précédemment. Nous donnons plus loin une vérification quantitative de ces affirmations.

3° *Etude du pH de précipitation de l'hydroxyde sur la courbe 1.* — La courbe 1 présente à partir de B (pH 4,70) un palier de précipitation. Ce pH de précipitation est supérieur de 0,55 unité pH à celui d'une solution 10^{-2} N en ions vanadyles. L'expression du produit de solubilité : $S = (\text{VO}^{++})(\text{OH}^-)^2$ montre que la concentration est 10 à 11 fois plus faible que dans cette solution, soit environ 10^{-3} N. Or, si le complexe $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ existait seul, la concentration des ions vanadyles devrait être égale à la moitié de la concentration totale introduite, soit 5×10^{-3} N. Nous sommes donc amené à supposer l'existence d'un complexe renfermant moins de deux ions oxaliques pour un ion vanadyle; c'est vraisemblablement : $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (à $(\text{H}_2\text{O})_n$ près).

VÉRIFICATION QUANTITATIVE. — Le pH des solutions est donné par la relation :

$$\frac{(\text{C}_2\text{O}_4^{--})(\text{H}^+)}{(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)} = K_2.$$

Connaissant le pH, on peut calculer la valeur du rapport $\frac{(\text{C}_2\text{O}_4^{--})}{(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)}$. En remplaçant les activités par les concentrations, il vient :

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] f_{\text{C}_2\text{O}_4^{--}}}{[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] f_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-}} = \frac{K_2}{(\text{H}^+)}.$$

Or, la concentration de l'acide $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ peut être calculée : l'acidité forte initiale : $[\text{H}^+]_i$ (représentée avec une bonne approximation par 5 cm³ d'acide 0,990N) se transforme en ce que nous appellerons l'acidité libre oxalique $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ suivant l'égalité :

$$[\text{H}^+]_i = [\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] + [\text{H}^+] \text{ de la solution} = \text{l'acidité libre initiale.}$$

Connaissant le pH on peut calculer $[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-]$; on possède ainsi tous les éléments nécessaires pour le calcul de la quantité totale d'ions oxaliques libres.

Remarque. — A partir de pH 4, la concentration des ions H^+ devient plus de cent fois plus faible que dans la solution 0, dont le pH est égal à 2. On peut dire alors que $[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-]$ est pratiquement constante pour toutes les solutions, et que seule la valeur du rap-

port $\frac{(\text{C}_2\text{O}_4^{--})}{(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)}$ varie.

RÉSULTATS

a) *Solution 3.* — On obtient :

$$[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] = 1,0.10^{-2}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 0,13.10^{-2}$$

$$\text{Concentration totale : } 1,13.10^{-2}.$$

Cette concentration correspond à 1,03 équivalent oxalique libre.

b) *Solution 4.* — On trouve :

$$[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-] = 1,09.10^{-2}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 1,29.10^{-2}$$

$$\text{Concentration totale : } 2,38.10^{-2}.$$

Cette concentration représente 2,06 équivalents oxaliques libres.

Ces résultats prouvent (aux erreurs d'expérience près) que les solutions 3, 4, n renferment 1, 2, n — 2 équivalents oxaliques libres. Ils confirment donc :

— l'existence d'un complexe stable renfermant deux ions oxaliques pour un ion vanadyle : $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$

— et montrent qu'il n'existe pas de complexe stable plus riche en ions oxaliques.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE. — Nous avons reconstitué des solutions renfermant dans le même volume que les solutions étudiées (soit 45 cm³), la même acidité libre (soit 5,0 cm³ 0,990N/10), et un ou deux équivalents oxaliques. Nous avons ajouté une quantité calculée de chlorure de sodium pour obtenir des forces ioniques semblables à celles des solutions 3 et 4, et comparé les pH des solutions obtenues à ceux des solutions expérimentales.

Résultats :

I. Solution renfermant un équivalent oxalique :

son pH est 3,12 pH de la solution 3 : 3,10.

II. Solution renfermant deux équivalents oxaliques :

son pH est 3,95 pH de la solution 4 : 3,92.

III. — INTERPRÉTATION COMPLÈTE DES COURBES DE LA FIGURE 10

La partie des courbes située à droite de XX' ne représente pas la précipitation de l'hydroxyde. En effet, d'une part, nous n'avons observé aucune précipitation et, d'autre part, la quasi-totalité de ces portions de courbes, exception faite d'une petite partie de la courbe 2,

se trouve dans un domaine de pH où se place la redissolution de l'hydroxyde non évolué (pH 6,5-8). Elles ne peuvent donc en représenter la précipitation, et il faut admettre qu'elles traduisent le passage direct du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions du vanadium tétravalent.

Or, on s'adresse en général au pH de précipitation de l'hydroxyde pour calculer la constante d'équilibre d'un complexe tel que $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$. Nous avons la relation : $\frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})^2}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})} = C_2$ correspondant à l'équilibre : $[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightleftharpoons VO^{++} + 2C_2O_4^{--}$.

La connaissance du produit de solubilité et du pH de début de précipitation permet de connaître (VO^{++}) et les différents facteurs de l'expression. On voit que le calcul de C_2 est ici impossible par cette méthode.

Constitution des anions du vanadium tétravalent. — En fin de neutralisation, toutes ces courbes se rejoignent en une courbe commune lorsque sont ajoutés exactement 2,5 équivalents de soude. On peut donc dire que le passage de l'ion vanadyle aux anions du vanadium trévalent demande 2,5 équivalents de base, ce qui se traduit par la réaction :



ou par des réactions correspondant à des anions plus condensés tels que :



On constate en fin de neutralisation l'apparition de la coloration brune (puis brun rouge) caractéristique des anions du vanadium tétravalent.

Anomalie présentée par les courbes. — Le passage direct du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions s'écrit :



et nous avons la relation :

$$\frac{(V_2O_5H^-)(H^+)^5(C_2O_4^{--})^4}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})^2} = A$$

d'où :

$$(H^+)^5 = \frac{A([VO(C_2O_4)_2]^{--})^2}{(V_2O_5H^-)(C_2O_4^{--})^4}$$

et en exprimant le pH en fonction des diverses concentrations :

$$pH = A' - 2/5 \log. ([VO(C_2O_4)_2]^{--}) + 1/5 \log. (V_2O_5H^-) + 4/5 \log. (C_2O_4^{--})$$

en posant :

$$A' = -1/5 \log. \Lambda.$$

Cette expression permet le calcul de la différence de pH entre deux points quelconques pris sur chaque courbe. Nous avons fait ce calcul pour les deux points d'abscisses 9 et 13 du *palier* des courbes 3 et 4. En passant de l'un à l'autre de ces deux points, la concentration de l'anion $V_2O_5H^-$ varie du simple au double (à la dilution près).

Remarque. — Le calcul montre que la force ionique de la solution reste sensiblement constante le long de toute la courbe. Nous avons donc employé directement les concentrations.

RÉSULTATS

a) *Sur la courbe 3* (1 équivalent oxalique libre) :

$$\text{Différence de } pH : \begin{cases} \text{calculée : } pH_{13} - pH_9 = 0,255 \\ \text{expérimentale : } 8,15 - 7,90 = 0,250 \end{cases}$$

b) *Sur la courbe 4* (2 équivalents oxaliques libres) :

$$\text{Différence de } pH : \begin{cases} \text{calculée : } pH_{13} - pH_9 = 0,21 \\ \text{expérimentale : } 8,30 - 8,15 = 0,15 \end{cases}$$

Ces résultats prouvent que la formule précédente traduit assez fidèlement la pente des paliers des différentes courbes. Par contre, elle ne permet pas d'expliquer la chute brusque de pH et le coude qui suivent l'intersection avec XX' . On peut d'ailleurs le constater facilement pour les courbes 3, 4, ... n : en effet, au début de la destruction du complexe, les ions oxaliques libérés ne vont pas modifier sensiblement la concentration totale des ions, puisque les solutions renferment déjà 1, 2, ... $n - 2$ équivalents oxaliques libres.

De même, la concentration du complexe ne subira qu'une faible variation. Nous aurons donc approximativement :

$$\Delta pH = 1/5 \Delta \log. (V_2O_5H^-).$$

Si la concentration de l'anion varie du simple au double, le pH ne variera que de $1/5 \log. 2$, soit : 0,06 unité pH . Or, on constate sur les courbes, pour une telle variation de la concentration (points d'abscisses 5,5 et 6 par exemple) que la variation correspondante du pH est de l'ordre de 0,25 unité pH .

Un calcul analogue au précédent montre que la variation exacte est voisine de 0,08 unité pH , et le tracé des courbes permet de mettre en évidence la différence considérable qui existe entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

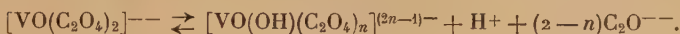
MISE EN ÉVIDENCE D'UN NOUVEAU COMPLEXE

Les résultats précédents nous permettent de supposer :

1° que le passage du complexe aux anions se fait par l'intermédiaire d'une nouvelle combinaison ;

2° que la transformation du complexe en cette nouvelle combinaison ne met en jeu qu'un petit nombre d'ions H^+ , ce qui explique la variation rapide du pH .

L'équilibre qui nous paraît susceptible de concrétiser ceci s'écrit :



VALEUR DE n . — a) *Supposons* $n=2$. — Dans ce cas, on obtient une relation dans laquelle les ions oxaliques ne jouent aucun rôle. En conséquence les solutions renfermant toutes la même concentration du complexe, les courbes devraient se confondre (sur une petite partie seulement) après l'intersection de XX' . Or, celles-ci sont parfaitement distinctes les unes des autres et il faut admettre que les ions oxaliques interviennent dans l'équilibre.

b) *Supposons* $n=1$. — Nous avons la relation :

$$\frac{([VO(OH)C_2O_4]^-)(H^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})} = B.$$

A un pH donné, la valeur du rapport des concentrations des deux complexes dépend de la concentration des ions oxaliques libres : elle lui est inversement proportionnelle. C'est bien ce que montre la position relative des courbes. En effet, la valeur du rapport croît avec le nombre des centimètres cubes de soude ajoutés, et on rencontre bien successivement en partant de XX' les courbes 6, 4, 3 et 2.

D'autre part, il est évident que pour une concentration donnée d'ions oxaliques libres l'augmentation de la concentration des ions H^+ favorise la formation du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$.

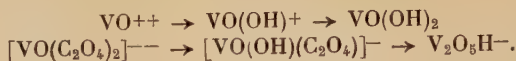
Nous appellerons C'_1 la constante d'équilibre du complexe $[VO(OH)C_2O_4]^-$:

$$C'_1 = \frac{(VO(OH)^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(OH)C_2O_4]^-)}.$$

Remarques. — 1° La formation d'un nouveau complexe explique le changement de coloration des solutions qui intervient entre les points d'abscisse 5 et 7. La coloration passe du bleu au gris.

2° Il existe une analogie entre le passage de l'ion vanadyle à l'hydroxyde et le passage du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions :

dans les deux cas, intervient l'ion intermédiaire $\text{VO}(\text{OH})^+$ sous forme simple ou complexe :



EXPRESSION ET CALCUL DE LA CONSTANCE B

Expression de B. — Un calcul simple montre que :

$$B = K_1 \frac{C_2}{C_1'}$$

Calcul de B. — La transformation totale du complexe C_2 en C_1' :



demande l'addition d'un équivalent de base soit ici $5,33 \text{ cm}^3$ de soude $0,980\text{N}/10$. On peut donc calculer en un point situé sur la partie des courbes représentant la transformation, la valeur des concentrations de chaque complexe puisque l'on connaît la concentration totale.

Nous prendrons des points situés au voisinage de XX' , sur la partie des courbes où se manifeste une variation rapide de pH en fonction du nombre de centimètres cubes de soude ajoutés.

Exemples :

1° Sur la courbe 3 :

Point d'abscisse	5,30
pH	7,05
Concentration totale des complexes . . .	$1,03 \cdot 10^{-2}$
Concentration du complexe C_1'	$5,80 \cdot 10^{-4}$
Concentration du complexe C_2	$9,75 \cdot 10^{-3}$

Concentration des ions oxaliques. — Il faut tenir compte des ions libérés par la destruction du complexe C_2 . Ici $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 1,10 \cdot 10^{-2}$. Le calcul donne $B = 4,15 \cdot 10^{-11}$.

Les résultats obtenus pour différents points des courbes 2, 3, 4 permettent d'accorder à la constante B la valeur de $5 \cdot 10^{-11}$.

Nous pouvons calculer à l'aide de cette valeur celle du rapport des deux constantes d'équilibre $\frac{C_2}{C_1'}$. Il vient :

$$\frac{C_2}{C_1'} = \frac{B}{K_1} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{1,7 \cdot 10^{-5}} \neq 3 \cdot 10^{-6}.$$

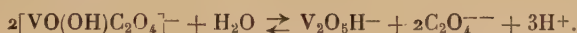
COURBES THÉORIQUES REPRÉSENTANT LA TRANSFORMATION DU COMPLEXE C_2 EN COMPLEXE C'_1 . — La connaissance de B permet de construire la courbe traduisant le passage du complexe C_2 en complexe C'_1 pour une concentration initiale déterminée des ions $C_2O_4^{--}$, en tenant compte des ions libérés au cours de la transformation par la destruction du complexe C_2 . Nous avons représenté sur la figure 11, en pointillé, 3 courbes qui correspondent à des concentrations initiales d'ions $C_2O_4^{--}$ représentant respectivement 0, 1, 2 équivalents oxaliques libres.

Elles sont parfaitement confondues avec les courbes 2, 3, 4 tant que prédomine la réaction :



Elles s'en écartent lorsque se forme en quantité sensible l'anion $V_2O_5H^-$, ce qui permet de fixer le point où s'amorce la transformation du complexe C'_1 en anions du vanadium tétravalent.

La réaction s'écrit :



A cet équilibre correspond la relation :

$$\frac{(V_2O_5H^-)(C_2O_4^{--})^2(H^+)^3}{([VO(OH)C_2O_4]^-)^2} = A_1.$$

Nous nous proposons de calculer A_1 . En effet, un calcul simple conduit à la relation suivante qui nous permettra alors le calcul de C_1 :

$$\frac{S_2}{S_1^2} K_{H_2O}^4 = \frac{A_1 K_1^2}{C_1'^2} = K_3.$$

S_1 et S_2 sont les produits de solubilité de l'hydroxyde (chapitre III), et K_3 la constante de l'équilibre qui traduit le passage direct du cation vanadyle aux anions :



Calcul de A_1 . — La coexistence des deux réactions rend très difficile le calcul de la concentration exacte de l'ion $V_2O_5H^-$. Toutefois, on peut calculer celle-ci avec une approximation satisfaisante en raisonnant de la façon suivante :

Soit P, le point de jonction des courbes théorique et expérimentale (fig. 11) et appelons x l'abscisse de ce point à partir de XX' . Pratiquement la formation des anions débute en ce point, et la transformation est terminée en P' lorsque l'on a ajouté à partir de XX' 2,5 équivalents de soude, soit 13,33 cm³ de soude 0,980N/10. Nous supposons que le passage des complexes aux anions se répartit

uniformément entre P et P', c'est-à-dire sur $13,33 - x$ cm³ de soude. On réduira l'erreur en calculant A_1 en des points éloignés de P.

Connaissant $[V_2O_5H^-]$, on calculera aisément les autres concentrations.

Les valeurs de A_1 calculées en différents points des courbes 2, 3, 4 sont voisines, et permettent d'accorder approximativement à cette constante la valeur $3,10^{-26}$.

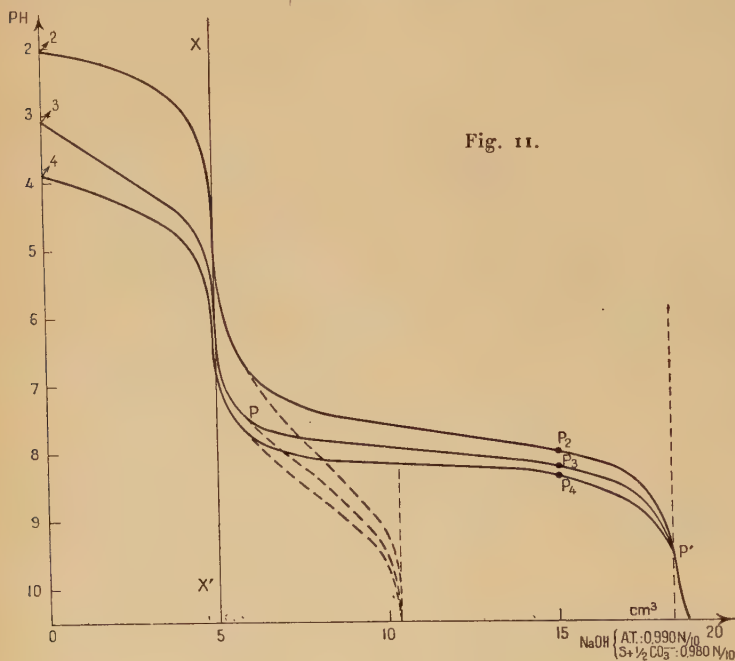


Fig. 11.

Valeur approximative des constantes K_3 , C_2 et C'_1 .

Les égalités $K_3 = \frac{S_2}{S_1} K_{H_2O}^4 = \frac{A_1 K_1^2}{C_1'^2}$ donnent :

$$K_3 = \frac{(V_2O_5H^-)(H^+)^5}{(VO^{++})^2} \approx 9 \cdot 10^{-23}$$

$$C'_1 = \frac{(VO(OH)^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(OH)_1C_2O_4]^-)} \approx 3 \cdot 10^{-7}$$

d'où :

$$C_2 = \frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})^2}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})} \approx 9 \cdot 10^{-13}.$$

Etude particulière de la courbe 1 (fig. 10).

La courbe 1 coupe XX' en A à pH 4. A ce point il ne peut y avoir précipitation de l'hydroxyde (pH de précipitation 4,15 pour une solution d'égale concentration). Celle-ci débute en B au début du petit palier BC, et libère des ions oxaliques. Le rapport de la concentration totale d'oxalate à la concentration totale de vanadium initialement égal à 1, augmente et c'est le complexe $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ qui apparaît et se substitue aux autres complexes; le pH de précipitation varie rapidement suivant CDE. Vers le point E, la courbe pénètre dans le domaine de pH de redissolution de l'hydroxyde, le complexe C_2 se transforme partiellement en C_1 et FG traduit le passage des complexes aux anions. On voit que la neutralisation est terminée avant l'addition de 2,5 équivalents de base. Cela s'explique facilement lorsque l'on sait que l'hydroxyde de vanadyle, précipité au début de la neutralisation, ne se redissout que très lentement.

Si l'on suppose que la solution 1 ne renferme pratiquement qu'un seul complexe : $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, on peut, à l'aide du pH de précipitation de l'hydroxyde, calculer la concentration de l'ion VO^{++} et de là, tous les éléments de la relation d'équilibre :

$$\text{C}_1 = \frac{(\text{VO}^{++})(\text{C}_2\text{O}_4^{--})}{([\text{VO}, \text{C}_2\text{O}_4])} \quad (\text{en particulier : } [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = [\text{VO}^{++}] + [\text{VOOH}^+]).$$

Le calcul donne $\text{C}_1 = 6,5 \cdot 10^{-6}$.

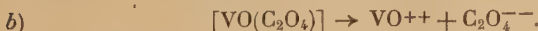
L'hypothèse précédente est bien fragile. On peut avoir coexistence des deux complexes :



Ainsi la portion de courbe AB paraît traduire les réactions :



qui déplace l'équilibre $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)] \rightleftharpoons \text{VO}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$.



c) Partiellement :



d) Partiellement :



En résumé, la courbe 1 ne permet aucun calcul précis par suite de la multiplicité des phénomènes qu'elle représente.

RÉSUMÉ

1° Existence de deux complexes de l'ion VO^{++} :

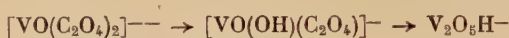
— $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ stable en milieu acide et jusqu'à pH 8 environ :

$$C_2 = \frac{(\text{VO}^{++})(\text{C}_2\text{O}_4^{--})^2}{([\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--})} \neq 9 \cdot 10^{-13};$$

— le second, vraisemblablement $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ se forme lorsque la concentration des ions oxaliques est faible par rapport à celle de VO^{++} .

2° Mise en évidence d'un complexe du cation $\text{VO}(\text{OH})^+$:

$[\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$, intermédiaire entre le complexe $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ et les anions du vanadium tétravalent. A pH 8-9 on a : $\text{V}_2\text{O}_5\text{H}^-$ (ou $\text{V}_4\text{O}_9^{--}$) :



$$C_1 = \frac{(\text{VO}(\text{OH})^+)(\text{C}_2\text{O}_4^{--})}{([\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)]^-)} \neq 3 \cdot 10^{-7}.$$

BIBLIOGRAPHIE

Voir : KOPPEL et GOLDMANN. — *Zeit. Anorg. Chem.*, 1903, **36**, 281.

CHAPITRE VI

LE COMPLEXE TARTRIQUE

Le mode d'étude est identique à celui que nous avons vu avec les complexes oxaliques : les courbes 1/2, 1, ... 6 de la figure 12 représentent la neutralisation de solutions renfermant toutes dans le même volume initial la même concentration de vanadium tétravalent, et une concentration variable de tartrate neutre de sodium. Le rapport de la concentration moléculaire totale du tartrate introduit à celle du vanadium prend les valeurs 1/2, 1, ... 6. Le volume initial de la solution est toujours 45 cm^3 et la concentration initiale du vanadium $1,15 \cdot 10^{-2}$.

L'acidité libre initiale est représentée par 5,20 $\cdot \text{cm}^3$ de solution acide dixième-normale. Nous avons tracé sur la figure 12 la droite XX' parallèle aux ordonnées pour $v = 5,20$.

I. — FORMULE ET PROPRIÉTÉS DU COMPLEXE TARTRIQUE

Pour définir la formule du complexe tartrique, nous nous sommes appuyés sur les remarques suivantes :

1° *Acidité libre des solutions.* — L'examen des courbes de la figure 12 montre que la présence d'ions tartriques modifie beaucoup

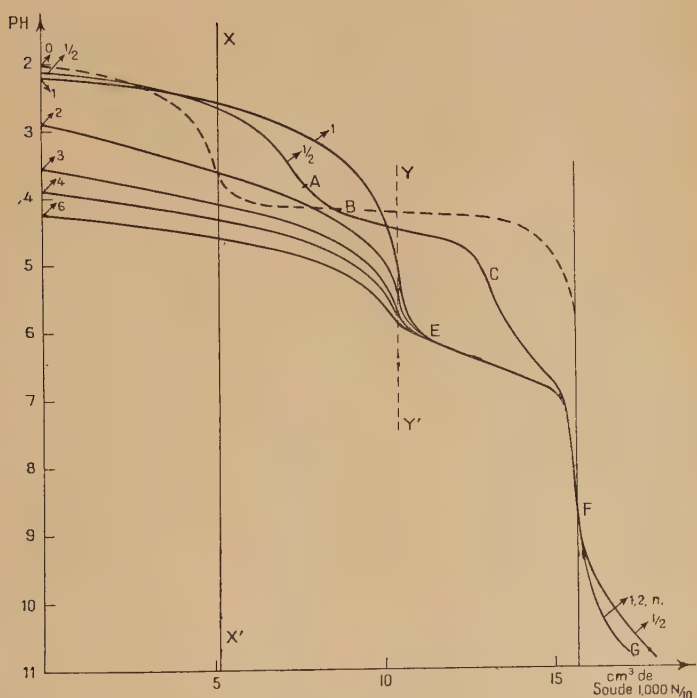


Fig. 12.

la forme des courbes de neutralisation. Alors que les solutions de complexes oxaliques conservent toutes la même acidité libre, forte ou faible (réaction $\text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$) on observe pour toutes les solutions de complexe tartrique une augmentation de cette acidité. Ainsi, sur la courbe 1/2, l'abscisse du premier point d'inflexion A est voisine de 7,8 ($\pm 0,2$) : l'acidité libre de cette solution (exprimée en centimètres cubes de solution dixième-normale) est augmentée de 2,6 cm³, qui correspondent à 1/2 équivalent H^+ . De même les solu-

tions 1 à 6 présentent toutes un point d'inflexion situé sur la droite YY' que nous avons tracée parallèlement aux ordonnées pour $v = 10,45$: l'acidité libre de toutes ces solutions s'est accrue de la même valeur, soit $5,25 \text{ cm}^3$, qui représentent exactement un équivalent hydrogène.

2° Dans la solution 1/2, la moitié du vanadium est sous forme complexe. — La courbe 1/2 présente un palier de précipitation BC. La connaissance du pH de début de précipitation (ici 4,30) permet de calculer à l'aide du produit de solubilité, et de la relation d'équilibre : $\frac{(\text{VO}(\text{OH})^+)(\text{H}^+)}{(\text{VO}^{++})} = K_1$ les concentrations des ions VO^{++} et $\text{VO}(\text{OH})^+$ libres dans la solution.

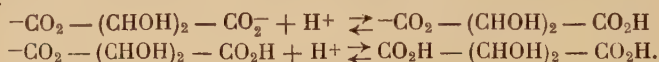
Le calcul donne :

$$\begin{aligned} [\text{VO}^{++}] &= 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ (avec } f_{\text{VO}^{++}} = 0,45) \\ [\text{VO}(\text{OH})^+] &= 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ (avec } f_{\text{VO}(\text{OH})^+} = 0,80). \end{aligned}$$

La concentration totale du vanadium libre est $4,9 \cdot 10^{-3}$ soit la moitié de ce qui fut introduit dans la solution ($4,95 \cdot 10^{-3}$ en tenant compte de la dilution).

D'autre part, la courbe montre que la précipitation est terminée vers C (point d'abscisse $13 \pm 0,2$). Or, entre le point d'inflexion A et le point C, $5,25 \text{ cm}^3$ de soude dixième-normale (1,000) ont été ajoutés à la solution, soit 1 équivalent de base. Seule, la moitié du vanadium de la solution a précipité.

3° Les ions tartriques libres n'apparaissent qu'avec la solution 2. — Seules les courbes 1/2 et 1 sont voisines de la courbe 0 en milieu acide. D'après ce que nous avons déjà dit au sujet des complexes oxaliques, on voit que les solutions 2, 3, 4, 6 renferment des ions tartriques libres. Le pH initial augmente par suite des réactions :



Ces trois premières remarques nous permettent de supposer l'existence d'un complexe renfermant un ion tartrique et un ion vanadyle, dont la formation libère un équivalent hydrogène.

Un raisonnement analogue à celui employé lors de l'étude des familles de complexes oxaliques permet de déterminer une formule répondant à cet énoncé. On peut en effet proposer le complexe : $[\text{VO}(\text{OH})\text{T}]^-$ où T représente l'ion tartrique :



La formation de ce complexe libère 1 ion H^+ :



Mais les remarques suivantes permettent d'éliminer cette hypothèse.

4° *Interprétation de la partie commune des courbes.* — Toutes les courbes 1, 2, ... n , se confondent suivant EF. Entre la droite YY' et le joint F est ajouté un équivalent de base. Si l'on suppose l'existence du complexe $[\text{VO}(\text{OH})\text{T}]^-$, cette portion de courbe doit traduire le passage à l'hydroxyde suivant :



avec la relation :

$$\frac{(\text{T}^{--})(\text{H}^+)}{([\text{VO}(\text{OH})\text{T}]^-)} = C^{\text{te}}.$$

Les ions tartriques libres interviennent dans l'équilibre. Or, leur concentration subit une augmentation importante quand on passe de la solution 1 à la solution 6, et les courbes devraient être parfaitement distinctes comme c'est le cas pour les complexes oxaliques.

De plus au cours de la neutralisation des solutions, il n'apparaît aucun précipité (sauf pour la solution 1/2). On note simplement des changements de coloration : initialement les solutions sont bleu foncé, puis elles virent lentement au rose violacé pendant l'addition des dix premiers centimètres cubes de soude (jusqu'à la droite YY'); ensuite suivant EF, on constate l'apparition d'une coloration mauve.

Il nous semble logique de supposer que cette portion commune de courbe représente la neutralisation d'une acidité faible dont le pK voisin de 6,5 est très différent de ceux des acidités tartriques : 3 et 4,3.

Ceci nous permet de dire que toutes les solutions renferment une concentration égale d'un ion complexe présentant une acidité faible.

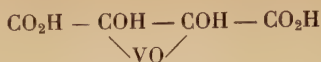
EN RÉSUMÉ. — Nous pouvons supposer l'existence d'un complexe tartrique renfermant un ion tartrique pour un ion vanadyle, dont la formation libère 1 équivalent hydrogène, qui possède une acidité faible et est très différent de la forme $[\text{VO}(\text{OH})\text{T}]^-$.

Remarque. — D'après l'énoncé précédent, les solutions 2, 3, ... n renferment 1, 2, ... $n - 1$, équivalents tartriques libres ; ce qui sera démontré quantitativement.

Au lieu de dire que la formation du complexe libère un équivalent H^+ , il nous semble plus logique de dire que celui-ci possède une acidité forte (ou moyennement forte) car la courbe 1 n'est pas rigoureusement une courbe de neutralisation d'acide fort (ion H^+). Elle représente d'abord la neutralisation d'une acidité forte (H_3O^+), puis celle d'une acidité dont le pK serait voisin de 3. Ceci permet d'expliquer le changement de couleur qui intervient durant l'addition des dix premiers centimètres cubes de soude.

Pour concrétiser ces différentes remarques, on peut supposer avec

Barbieri (1), Rosenheim et Yu-Mong (2) la formation du complexe :



avec une acidité forte et une acidité faible.

Stabilité du complexe. — Le complexe tartrique est très stable. Ce n'est qu'en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 12$) qu'apparaissent les colorations des anions du vanadium tétravalent. Il semble donc bien que la partie commune FG des courbes 1, 2, ... 6 traduit simplement le passage aux ions OH^- .

II. — CONSTANTES D'IONISATION DU COMPLEXE TARTRIQUE

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par :

T^- , TH^- , TH_2 les ions et la molécule tartrique.

K_1 , K_2 les constantes d'ionisation de cet acide :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_1 = \frac{(\text{TH}^-)(\text{H}^+)}{(\text{TH}_2)} = 10^{-3} \\ \text{K}_2 = \frac{(\text{T}^-)(\text{H}^+)}{(\text{TH}^-)} = 5 \cdot 10^{-5} \end{array} \right.$$

VOT^- , VOTH^- , VOTH_2 les ions et la molécule du complexe tartrique.

K'_1 et K'_2 les constantes d'ionisation correspondantes :

$$\begin{aligned} \text{K}'_1 &= \frac{(\text{VOTH}^-)(\text{H}^+)}{(\text{VOTH}_2)} \\ \text{K}'_2 &= \frac{(\text{VOT}^-)(\text{H}^+)}{(\text{VOTH}^-)}. \end{aligned}$$

1° Calcul de K'_2 :

$$\text{K}'_2 = \frac{[\text{VOT}^-] f_{\text{VOT}^-}(\text{H}^+)}{[\text{VOTH}^-] f_{\text{VOTH}^-}}.$$

Nous ferons le calcul pour le point médian du palier EF (avec la solution 1) $\frac{[\text{TVO}^-]}{[\text{TVOH}^-]} = 1$:

$$\text{pH} = 6,52.$$

On obtient :

$$\text{K}'_2 = 1,4 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad \text{pK}'_2 = 6,85.$$

2° Calcul de K'_1 . — a) On peut obtenir facilement une valeur approchée de cette constante en s'adressant au pH du point équivalent de la courbe 1 (intersection avec YY').

On a au point équivalent :

$$pH = 1/2 pK'_1 + 1/2 pK'_2.$$

Le pH au point équivalent est 4,95 environ d'où :

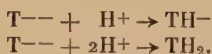
$$pK'_1 \approx 3,15.$$

b) Calcul précis de K_1 nous avons :

$$K'_1 = \frac{[VOTH^-](H^+)}{[VOTH_2]} = \frac{[VOTH^-]f_{VOTH^-}(H^+)}{[VOTH_2]f_{VOTH_2}}.$$

La somme $([VOTH^-] + [VOTH_2])$ est connue (1 équivalent vanadium). Nous nous proposons de calculer $[VOTH^-]$:

La solution 2 par exemple renferme des ions TH^- et des molécules TH_2 formés à partir des ions T^{--} introduits, suivant les réactions :



Les ions H^+ proviennent d'une part de l'acidité initiale et d'autre part de la réaction :



et l'on peut écrire $[VOTH^-] = [H^+]_{\text{libéré}}$ d'où la relation :

$$[H^+]_{\text{initial}} + [H^+]_{\text{libéré}} = [H^+]_{\text{solution 2}} + [TH^-] + 2[TH_2]$$

ou :

$$[H^+]_{\text{initial}} + [VOTH^-] = [H^+]_{\text{solution 2}} + [TH^-] + 2[TH_2].$$

L'acidité initiale est connue : exprimée en centimètres cubes N/10 elle vaut 5,2 cm³, et l'on connaît le pH initial de la solution 2 (2,90), donc $[H^+]_{\text{solution 2}}$.

D'autre part, on peut calculer facilement $[TH^-]$ et $[TH_2]$ connaissant le pH de la solution, et la concentration totale des ions tartriques libres.

Or, tout ce qui précède nous permet de faire l'hypothèse : la solution 2 renferme un équivalent tartrique libre. La relation précédente donnera $[VOTH^-]$, et nous permettra de calculer K'_1 . A l'aide de la valeur de K'_1 ainsi calculée nous vérifierons l'exactitude de notre hypothèse en montrant par un calcul inverse du précédent que la solution 3, par exemple, renferme deux équivalents tartriques libres.

Le calcul donne :

$$K'_1 = 1,45 \cdot 10^{-3}$$

soit :

$$pK'_1 = 2,85.$$

3° *Calcul du nombre d'équivalents tartriques libres de la solution 3.* — Nous avons effectué le calcul inverse en adoptant, pour K_1' , la valeur précédemment calculée.

pH initial de la solution : 3,55.

On obtient finalement la relation suivante, donnant la concentration totale de l'acide tartrique libre (non complexé) :

$$[T^-] + [TH^-] + [TH_2] = 2,03 \text{ équivalents tartriques,}$$

ce qui vérifie quantitativement nos hypothèses.

Remarques. — 1° C'est le tartrate racémique que nous avons utilisé pour ce travail ; il serait peut-être intéressant de le répéter avec l'inactif par nature dont la structure est différente.

2° On peut imaginer un dosage de VO^{++} en combinant les propriétés des complexes oxaliques et tartriques. Les premiers permettent le dosage de l'acidité libre de la solution ; le second le dosage de la somme : acidité libre + VO^{++} .

Cependant nous n'avons pas poursuivi nos recherches dans ce sens. On peut en effet prévoir que la méthode présentera certaines difficultés qui réduiront considérablement son intérêt, d'une part la couleur intense des complexes impose l'utilisation d'indicateurs fluorescents ou la potentiométrie, d'autre part, malgré la grande stabilité des complexes (tartrique en particulier) il est probable que le dosage ne pourra s'effectuer avec précision à l'air libre, à cause de l'oxydation rapide des composés du vanadium tétravalent aux *pH* élevés.

RÉSUMÉ

Nous avons montré l'existence en solution d'un complexe tartrique très stable, renfermant un ion vanadyle pour une molécule tartrique et possédant deux fonctions acides dont les constantes d'ionisation sont $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $1,4 \cdot 10^{-7}$. Toutefois nous n'avons pu préciser la formule, plusieurs étant susceptibles de rendre compte des phénomènes observés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BARBIERI. — *Atti Accad. Lincei*, 1914 [2], **23**, 47.
- (2) ROSENHEIM et HSIN YU-MONG. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **148**, 25.

CHAPITRE VII

LES COMPLEXES CITRIQUES

Le mode d'étude est identique à celui des complexes oxaliques et tartriques : même volume initial (45 cm^3), même concentration de vanadium tétravalent ($1,15 \cdot 10^{-2}$) et concentration variable de citrate (mélange d'une solution de perchlorate de vanadyle et d'une solution de citrate neutre de sodium : $\text{pH} = 8,3$). Le rapport de la concentration moléculaire totale du citrate à celle du vanadium prend les valeurs 0, $1/3$, $1/2$, ... 4.

L'acidité libre initiale (celle de la solution 0) est représentée par $5,20 \text{ cm}^3$ de solution dixième-normale. Nous avons tracé sur les différentes figures une droite XX' parallèle aux ordonnées pour $v = 5,20$.

La multiplicité des réactions que traduisent certaines parties des courbes de neutralisation des complexes citriques (dont l'ensemble est représenté sur la figure 14) interdit toute étude quantitative. Nous étudierons donc qualitativement d'une part les courbes $1/3$ et $1/2$, d'autre part, les autres courbes ; chacun de ces groupes représentant des complexes différents.

I. — INTERPRÉTATION DES COURBES $1/3$ ET $1/2$

1° *Courbe $1/3$* (représentée sur la figure 13). — Au début (partie AB), la courbe se place au-dessous de la courbe 0 (en pointillé). Nous avons vu au cours des études précédentes que cette position de la courbe peut avoir deux causes :

a) La présence d'ions complexants libres :

— excès d'ions complexants en présence de complexes stables (cas des complexes oxaliques) ou instables ;

— pas d'excès d'ions complexants, mais complexes peu stables (cas des complexes fluorhydriques, chap. VIII).

b) La présence d'un complexe stable en milieu acide possédant une fonction basique au sens de Brönsted.

Dans tous les cas, l'augmentation du pH initial a pour cause la réaction entre une base (les ions complexants ou le complexe lui-même) et les ions H^+ libres de la solution :



Nous verrons plus loin comment il convient d'interpréter l'augmentation initiale du pH dans le cas des complexes citriques.

La courbe ne présente pas de point d'inflexion à son intersection avec XX'. Comme dans le cas des complexes tartriques on peut dire que l'acidité libre est augmentée, ou plus exactement que la portion de courbe BC représente la neutralisation d'une ou plusieurs fonctions acides moyennement fortes, de pK compris entre 3 et 4, qui a pris naissance sans le concours des ions H^+ libres de la solution. La

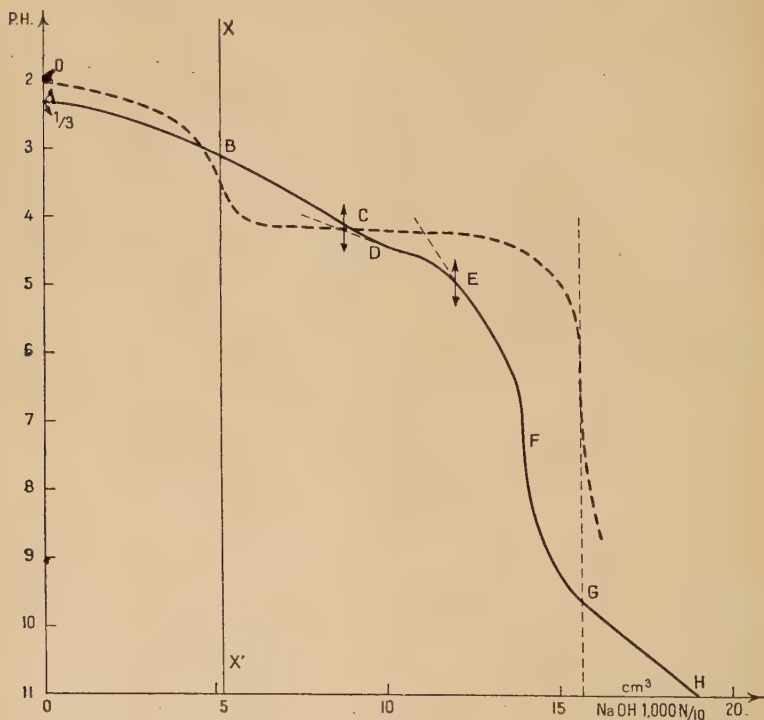
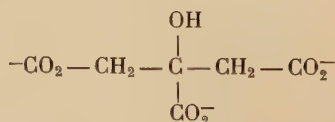


Fig. 13.

partie AB de la courbe au contraire représente la neutralisation d'une fonction acide formée initialement par la réaction :



On peut donc dire que le complexe citrique formé à partir de l'ion tribasique :



renferme une ou plusieurs fonctions acides.

Il existe sur la courbe 1/3 un palier de précipitation de l'hydroxyde. Il débute au point D, bien déterminé, à pH 4,37. Au voisinage du point D la courbe présente un point d'inflexion assez difficile à fixer directement. La connaissance du pH de début de précipitation permet de calculer à l'aide du produit de solubilité et de la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO(OH)^+)(H^+)}{(VO^{++})} = K_1,$$

les concentrations des ions VO^{++} et $VO(OH)^+$ libres dans la solution.

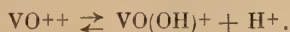
RÉSULTATS

Le calcul approché des coefficients d'activité donne pour l'ion VO^{++} : 0,50 et pour l'ion $VO(OH)^+$: 0,83.

Il vient :

$$\begin{aligned} [VO^{++}] &= 2,7 \cdot 10^{-3} \\ [VO(OH)^+] &= 0,6 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

La concentration totale du vanadium libre est donc : $3,3 \cdot 10^{-3}$ et le rapport $\frac{[V \text{ libre}]}{[V \text{ total}]}$ a pour valeur (en tenant compte de la dilution) : $\frac{3,3 \cdot 10^{-3}}{9,7 \cdot 10^{-3}} = 0,34 \neq 1/3$. Ceci prouve que dans la solution 1/3 ($\frac{[\text{citrate total}]}{[V \text{ total}]} = 1/3$) les 2/3 du vanadium initial sont complexés. D'ailleurs, le palier de précipitation se termine vers le point E (abscisse voisine de 12). Un calcul analogue au précédent montre qu'en ce point, vers pH 5,1, la quasi-totalité du vanadium libre a disparu de la solution. Entre les points D et E ont été ajoutés environ 2,9 cm^3 de soude dixième-normale. La précipitation du 1/3 du vanadium total demande 3,5 cm^3 de soude. Mais le palier de précipitation de l'hydroxyde, lorsque la solution renferme des ions VO^{++} libres est précédé, comme le montre la courbe 0, par une portion de courbe qui traduit la réaction intermédiaire :



On peut donc dire que la précipitation du vanadium libre (1/3 du V total) a lieu entre les points C et E dont les abscisses sont approximativement 8,7 et 12,2. D'autre part, la partie de courbe FGH qui traduit le passage du complexe aux anions du vanadium tétravalent (caractérisés par leur coloration rouge brun) prouve que le complexe de la solution 1/3 est stable. Il est même plus stable que le complexe oxalique dont la destruction débute dès pH 7. La présence de vanadium libre dans la solution n'est donc pas due à la présence d'un

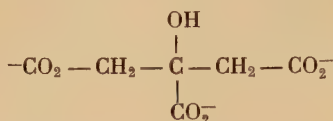
complexe peu stable ; la solution ne renferme pas suffisamment d'ion complexant.

En résumé, l'étude du palier et du pH de précipitation prouve l'existence d'un complexe citrique renfermant deux ions du vanadium pour 1 molécule citrique. Enfin, on peut supposer que la portion de courbe EF en grande partie rectiligne, représente la neutralisation d'une autre fonction acide du complexe qui a pris naissance sans le concours des ions H^+ libres, et dont le pK est voisin de 5,7.

Remarque. — Le passage du point B (abscisse 5,2) au point F (abscisse voisine de 14) a demandé l'addition de 8,8 cm^3 de soude dixième-normale. En tenant compte du volume de soude consommé par la précipitation de l'hydroxyde soit 3,5 cm^3 , il reste : 5,3 cm^3 soit un équivalent de base qui a servi à la neutralisation des fonctions acides :

2/3 équivalent suivant BC et 1/3 suivant EF.

Finalement, l'analyse de la courbe 1/3 nous permet de conclure que l'ion complexe formé à partir de l'ion tribasique :



renferme deux ions de vanadium tétravalent pour un ion citrique, qu'il possède plusieurs fonctions acides et peut-être une ou plusieurs fonctions basiques.

2° *Courbe 1/2* (représentée sur la figure 14). — La conclusion précédente est confirmée et précisée par l'analyse de la courbe 1/2.

a) La courbe ne présente plus de palier de précipitation, tout le vanadium est donc complexé.

b) La partie BC de la courbe correspond exactement à l'addition d'un équivalent de soude au lieu de 2/3. Pour un équivalent de citrate (ou 1 mol.-g. au lieu de 1/2), la partie BC correspondrait à l'addition de deux équivalents de soude, c'est-à-dire que le complexe formé renferme deux acidités de pK voisins compris entre 3 et 4.

c) La partie rectiligne CF demande 1/2 équivalent de soude au lieu d'un tiers, ce qui prouve de même l'existence d'une seule acidité dont le pK est voisin de 5,7 (Pour les deux courbes 1/3 et 1/2 le milieu du palier est voisin de cette valeur).

En résumé le complexe possède (pour 1 molécule de citrate), 2 fonctions acides de pK voisins, compris entre 3 et 4, 1 fonction acide de pK 5,7, et peut-être une ou plusieurs fonctions basiques. Il est en général possible de trouver une ou plusieurs formules répondant à des données précises (cas des complexes tartriques par

exemple). Mais il est souvent difficile ou impossible de définir celle qui représente la réalité.

Coloration. — La solution acide présente une couleur bleue plus foncée que celle de l'ion vanadyle (VO^{++}). Cette coloration vire au gris bleu pour la partie CF (courbe 1/2) de la courbe, puis est remplacée par la couleur brun rouge des anions du vanadium tétravalent.



Fig. 14.

3° *Stabilité du complexe.* — La portion GH des courbes 1/3 et 1/2 traduit le passage du complexe aux anions du vanadium tétravalent et marque la limite de la stabilité du complexe en milieu alcalin, soit pH 9 environ. On peut remarquer que ce complexe citrique est plus stable pour ce domaine de pH que le complexe oxalique $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ dont la destruction débute vers pH 7,5, et moins stable que le complexe tartrique qui résiste aux pH très élevés (> 12). On peut donc affirmer puisque la courbe 1/2 ne présente pas de palier de précipita-

tion que ce complexe citrique est stable pour les pH peu acides et peu alcalins : pH 4 à pH 9. Mais on ne peut rien dire sur la stabilité en milieu acide car celle-ci dépend de l'ion citrique qui est engagé dans le complexe : l'ion complexant est une base qui réagit avec les ions H^+ pour donner l'acide correspondant ce qui provoque la destruction du complexe. La stabilité de celui-ci en milieu acide dépend donc du pK du couple acide-base. Or, on peut distinguer dans une molécule d'acide-alcool telle que celle de l'acide citrique trois « espèces » différentes de fonction acide :

a) Le groupe carboxyle :



L'acide citrique possède trois fonctions acides de ce genre dont les pK sont : 3,1, 4,3, 5,7.

b) La fonction alcool :



La constante de dissociation de la fonction alcool de l'acide citrique ne figure pas dans les tables de constantes (Landolt), mais doit être, d'après nos mesures, inférieure à 10^{-12} .

c) La « c-acidité » par exemple :



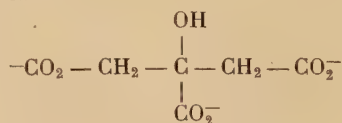
dont le pK est en général inconnu.

La « mobilité » de l'hydrogène dépend de la nature des fonctions voisines.

En général, les bases correspondantes de ces deux derniers genres d'acidité sont fortes ou très fortes c'est-à-dire qu'elles n'existent pas en solution aqueuse à l'état libre, même aux pH très élevés. Mais elles peuvent y exister sous forme complexe, et donner dans certains solvants des combinaisons isolables telle que celle que l'on obtient dans l'éther par action de l'acide tartrique sur l'organozincique $Zn(C_2H_5)_2$:

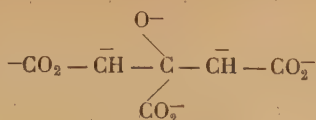


Si l'ion complexant est l'ion :

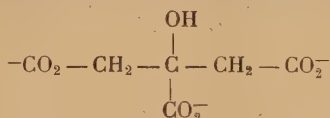


par exemple, le complexe peut être stable en milieu assez acide, à pH 2 par exemple. Ainsi le complexe oxalique $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$, moins stable que le complexe citrique en milieu alcalin, est encore stable à pH 2 (voir précédemment). Le pK du couple $C_2O_4H^- \rightleftharpoons C_2O_4^{--} + H^+$

est égal à 4,2. Mais si dans le complexe citrique est engagée une base forte telle que :



il est vraisemblable que ce complexe sera détruit rapidement en milieu acide. La dissociation peut être suffisamment faible vers pH 4-5 pour que la courbe 1/2 ne présente pas de palier de précipitation de l'hydroxyde de vanadyle, mais à pH 2 pour une concentration 100 fois plus forte des ions H^+ il peut y avoir une dissociation suffisante pour provoquer une augmentation sensible du pH initial. Or, la présence dans l'ion complexe de fonctions acides formées (à partir de l'ion :



sans le concours des ions H^+ libres, semble militer en faveur de la seconde hypothèse.

En conclusion, on voit qu'il est difficile d'interpréter l'élévation initiale du pH des solutions 1/3 et 1/2 sans connaître parfaitement la structure de l'ion complexe.

II. — INTERPRÉTATION DES COURBES 1, 3/2, 2, 4 REPRÉSENTÉES SUR LA FIGURE 14

Lorsque la valeur du rapport $\frac{\text{citrate total}}{\text{vanadium total}}$ passé de 1/2 à 1 les courbes correspondantes présentent un point d'inflexion F dont l'abscisse diminue de façon continue (par exemple la courbe 2/3, fig. 14). Mais pour une valeur du rapport égale ou supérieure à 1, toutes les courbes présentent des points d'inflexion ayant même abscisse. Ces points d'inflexion F' (fig. 14) sont atteints après addition à partir de la droite d'acidité libre XX', d'un équivalent de soude.

Or, si toutes les solutions 2/3, 1, 2, 4 renfermaient le complexe décrit précédemment, la présence dans ces solutions d'ions complexants libres ne pourrait que modifier la forme des courbes de neutralisation et toutes ces courbes devraient présenter des points d'inflexion ayant même abscisse (ce serait l'abscisse du point F de la courbe 1/2). Cette concordance ne se produit que pour une valeur du rapport égale ou supérieure à 1. Ceci nous conduit à supposer l'exis-

tence d'un autre complexe pour lequel le rapport $\frac{\text{citrate complexé}}{\text{vanadium complexé}}$ prend la valeur 1. La neutralisation de la solution de ce complexe est représentée par la courbe 1. Celle-ci ne présente pas de palier de précipitation, mais traduit aussi la neutralisation de fonctions acides formées sans le concours des ions H^+ libres. La neutralisation de ces fonctions acides demande (lorsque sont complexés 1 molécule de citrate et 1 ion du vanadium tétravalent), un équivalent de soude : $1/3$ suivant B'C' et $2/3$ suivant C'F' (courbe 1). On voit qu'il est nécessaire pour avoir des nombres entiers de tripler les concentrations, c'est-à-dire que le complexe renferme 3 ions citriques et 3 ions du vanadium tétravalent. Il présente une fonction acide de pK voisin de 3,5 (partie B'C' de la courbe) et deux fonctions acides dont les pK sont compris entre 4 et 5,5 (partie rectiligne C'F').

Stabilité du complexe. — Mêmes remarques que précédemment sur la stabilité et l'interprétation de l'augmentation initiale du pH .

RÉSUMÉ

Nous avons prouvé l'existence en solution de deux complexes citriques, renfermant pour une molécule citrique l'un des deux ions vanadyles, l'autre un. Le premier n'existe que si la concentration de l'ion complexant est faible. Ces complexes possèdent plusieurs couples acide-base dont nous avons déterminé approximativement les pK . Ils sont stables en milieu alcalin jusqu'à pH 9 environ donc moins stables que les complexes tartriques et plus stables que les complexes oxaliques. On ne peut rien dire de leur stabilité en milieu acide.

CHAPITRE VIII

QUELQUES COMPLEXES MINÉRAUX

A. — LES COMPLEXES SULFURIQUES

Le mode d'étude est le même que précédemment. La solution complexante est une solution de sulfate neutre de sodium. Les pH de début de précipitation de l'hydroxyde dans les solutions 2, 4, 6 ($\frac{\text{sulfate total}}{\text{V total}} = 2, 4, 6$) sont respectivement : 4,35, 4,47, 4,57. Les complexes sulfuriques sont donc peu stables, plus cependant que

les complexes halogénés (voir plus loin). Le calcul montre que l'on peut supposer la présence du complexe $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]^{--}$ analogue à $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$.

B. — LES COMPLEXES CYANHYDRIQUES ET BORIQUES

Le mode d'étude est un peu différent. En effet, nous avons mélangé la solution de perchlorate de vanadyle avec des solutions d'acide cyanhydrique ou d'acide borique, car l'addition de cyanure ou de borate (bases assez fortes : $pK \approx 9$) provoque rapidement la précipitation de l'hydroxyde. L'introduction dans la solution de perchlorate de vanadyle d'acides aussi faibles, ne change pratiquement pas l'acidité libre. Dans les deux cas, le pH de début de précipitation de l'hydroxyde pour les solutions 4 ($\frac{\text{concentration totale ion complexant}}{\text{concentration totale du vanadium}} = 4$) est voisin de 4,20 (au lieu de 4,12). C'est-à-dire que les complexes sont très peu stables ou pratiquement inexistantes en solution aqueuse acide. On ne note aucun changement de coloration.

C. — LES COMPLEXES AVEC LES IONS DES HALOGENES (sauf les complexes fluorhydriques)

Les thiocyanates ont des propriétés voisines de celles des halogénures et peuvent être classés avec ceux-ci. Les solutions complexantes sont des solutions de : ClNa , BrNa , IK , SCNK .

Tous ces complexes sont très peu stables ou pratiquement inexistantes comme le montrent les résultats du tableau ci-dessous où sont rassemblés les pH de début de précipitation de l'hydroxyde (solution $M/100$) en présence de 10 équivalents de l'ion halogéné. Afin de permettre des comparaisons, nous avons indiqué dans le tableau le pH de début de précipitation lorsque la solution renferme 10 équivalents de perchlorate sodium.

Ion	ClO_4^-	I^-	Br^-	Cl^-	SCN^-
pH de début de précipitation . . .	4,20	4,20	4,24	4,30	4,40

On voit que les ions I^- , Br^- comme les ions ClO_4^- ne complexent pratiquement pas les ions du vanadium tétravalent. Les ions Cl^- , SCN^-

complexent légèrement. La présence des ions halogénés n'apporte aucun changement dans la coloration de la solution.

D. — LES COMPLEXES FLUORHYDRIQUES.

I. — Constante d'ionisation de l'acide fluorhydrique.

Rappelons que plusieurs auteurs (références 1 à 6) ont supposé l'existence dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique de deux équilibres simultanés :

a) le couple acide-base :



b) $\text{FH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2\text{H}^-$: existence de l'ion complexe F_2H^- avec :

$$K' = \frac{(\text{FH})(\text{F}^-)}{(\text{F}_2\text{H}^-)} \neq 0,2.$$

La valeur attribuée à la constante K varie suivant les auteurs. Par exemple : Pick (1) donne $7,2 \cdot 10^{-4}$; Aumeras (7) $1,65 \cdot 10^{-4}$ (et non pas $1,65 \cdot 10^{-5}$, valeur indiquée par le Landolt, 2, 1078) ; Fredenhagen et Wellmann (8) $3,5 \cdot 10^{-4}$.

En raison de la diversité des valeurs attribuées à la constante d'ionisation, nous nous sommes proposés de la redéterminer. A cet effet, nous avons tracé la courbe de neutralisation d'une solution dixième-normale de fluorure neutre de sodium par de l'acide perchlorique de même normalité. On sait que la courbe de neutralisation permet en général de calculer, en tenant compte des coefficients d'activité, la constante du couple acide-base, à l'aide du pH marquant la mi-neutralisation par exemple. En ce point, si A et B désignent l'acide et la base du couple $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+$ on a :

$$[\text{A}] = [\text{B}] \quad \text{et} \quad K = \frac{(\text{B})(\text{H}^+)}{(\text{A})} = (\text{H}^+) \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{A}}}.$$

Avant d'appliquer cette méthode, il est indispensable de savoir si l'existence des ions complexes F_2H^- ne modifie pas sensiblement la position du point pour lequel a lieu l'égalité $[\text{A}] = [\text{B}]$.

Soient c la concentration totale du fluorure et a la concentration totale de l'acide ajouté, nous pouvons écrire :

$$[\text{F}^-] + [\text{FH}] + 2[\text{F}_2\text{H}^-] = c \quad (\text{I})$$

$$[\text{FH}] + [\text{F}_2\text{H}^-] = a. \quad (\text{II})$$

Ecrivons que $[F^-] = [FH]$; il vient :

$$2[FH] + 2[F_2H^-] = c$$

ou :

$$2a = c, \quad a = c/2.$$

Ceci veut dire que l'égalité $[F^-] = [FH]$ a bien lieu (quel que soit $K' = \frac{(F^-)(FH)}{(F_2H^-)}$) lorsque la moitié de l'acide (ou de la base) nécessaire à la neutralisation est ajoutée.

Remarque. — Ce résultat n'est pas rigoureusement exact quand la courbe de neutralisation se place en milieu très acide (au-dessous de pH 3 par exemple), comme c'est le cas pour l'acide fluorhydrique. Il faut alors tenir compte des ions H^+ libres, et écrire l'égalité (II) sous la forme :

$$a = [FH] + [F_2H^-] + [H^+].$$

Ceci donne pour $[F^-] = [FH]$:

$$a = \frac{c}{2} + [H^+].$$

En faisant intervenir cette petite correction, la courbe montre que le pH de mi-neutralisation est égal à 3,15.

Calcul de K :

$$K = (H^+) \frac{f_{F^-}}{f_{FH}}$$

avec :

$$(H^+) = 7,08 \cdot 10^{-4}.$$

Nous supposons que le coefficient d'activité de la molécule FH est voisin de l'unité.

En prenant a (rayon ionique de F^-) = $0,6 \cdot 10^{-8}$ il vient :

$$f_{F^-} \approx 0,77$$

et :

$$K = 5,45 \cdot 10^{-4} : pK = 3,26.$$

Remarque. — L'étude de la pente de la courbe de neutralisation montre, d'autre part, que la concentration des ions F_2H^- (s'ils existent) reste toujours extrêmement faible.

II. — Les complexes fluorhydriques.

Le mode d'étude est toujours le même. Les courbes 0, 1 à 6 sont représentées sur la figure 15 (volume initial : 45 cm^3 . Concentration moléculaire initiale de VO^{++} : $1,15 \cdot 10^{-2}$). La solution com-

plexante est une solution de fluorure de sodium ($pH=8$). L'acidité libre est représentée par $5,20 \text{ cm}^3$ de solution dixième-normale et nous avons tracé sur la figure 15 une droite XX' parallèle aux ordonnées pour $v=5,20$.

Les courbes de neutralisation des complexes fluorhydriques présentent deux particularités importantes :

— un palier de précipitation de l'hydroxyde,

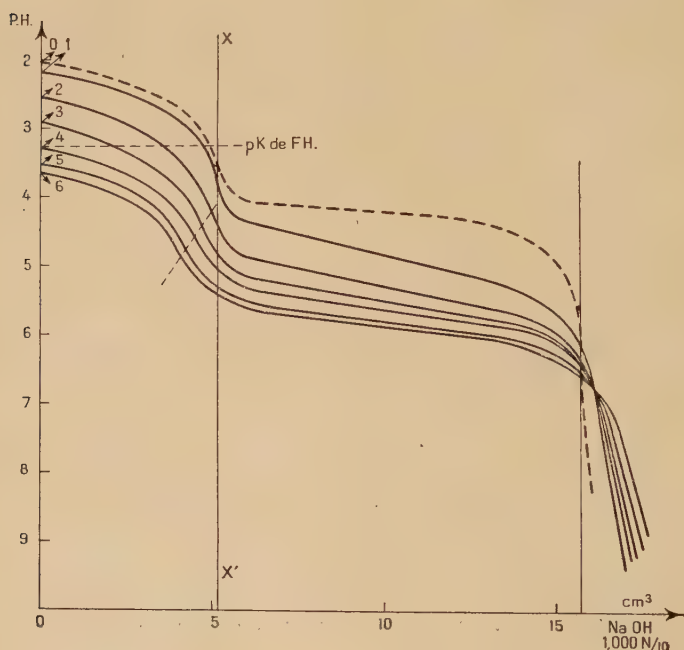


Fig. 15.

— la diminution de l'acidité libre des solutions (définie par l'abscisse du point d'inflexion de chaque courbe) lorsque augmente la concentration totale du fluorure.

1° *Formules des complexes fluorhydriques.* — Nous avons déjà montré précédemment que la connaissance du pH de début de précipitation de l'hydroxyde (et du produit de solubilité) permettait le calcul des concentrations du vanadium libre et du vanadium complexé. Les résultats concernant les complexes fluorhydriques sont rassemblés dans le tableau suivant :

Courbe L ^o	pH de début précipit.	[VO ⁺⁺]	[VO(OH) ⁺]	Vanadium libre	Vanadium complexé
0	4,13	$9,05 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0
I	4,37	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
II	4,87	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$
III	5,20	$7,2 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
IV	5,42	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
V	5,60	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
VI	5,67	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$

a) *Interprétation de la courbe 1.* — La comparaison des résultats relatifs aux courbes 0 et 1 montre que dans la solution 1, au début de la précipitation de l'hydroxyde, 2/3 du vanadium sont sous forme complexe (concentration : $6,7 \cdot 10^{-3}$). Les complexes fluorhydriques de VO⁺⁺ sont de la forme : $[\text{VOFa}]^{(a-2)-} \rightleftharpoons \text{VO}^{++} + a\text{F}^-$. Or un tel complexe ne peut renfermer au maximum pour la valeur 1 du rapport $\frac{\text{fluorure total}}{\text{vanadium total}}$ que $\frac{1}{a}$ du vanadium total. Les résultats mettent donc en évidence l'existence du complexe $[\text{VOF}]^+$.

La concentration du vanadium libre ($3,10^{-3}$) montre que le complexe est très peu stable. D'ailleurs la portion de la courbe 1 située à gauche de XX' se détache assez nettement de la courbe 0; c'est dire que la solution 1 renferme des ions fluorhydriques libres.

On peut en supposant que la solution 1 ne renferme que ce seul représentant de la famille $[\text{VO}, \text{Fa}]^{(a-2)-}$ calculer approximativement la constante d'équilibre : $C_1 = \frac{(\text{VO}^{++})(\text{F}^-)}{([\text{VOF}]^+)}$.

Il vient : $C_1 \approx 7,10^{-4}$.

Remarque. — Nous expliquons plus loin la diminution de l'acidité libre des solutions par la formation d'un complexe de type différent de $[\text{VOFa}]^{(a-2)-}$. Or, cette diminution ne devient sensible qu'à partir de la courbe 3 ce qui nous permet de supposer que la concentration

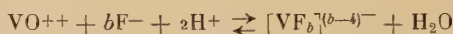
de ce complexe dans les solutions 1 et 2 au début de la précipitation est négligeable. Ces solutions ne renferment pratiquement que des complexes de la forme $[\text{VOF}_a]^{(a-2)-}$.

b) *Interprétation de la courbe 2.* — Les résultats du tableau précédent montrent que dans la solution 2 la quasi-totalité du vanadium est complexé. Seule la présence des complexes $[\text{VOF}^+]^+$ et $[\text{VOF}_2]$ peut expliquer ce résultat, car pour la valeur 2 du rapport : $\frac{\text{fluorure total}}{\text{vanadium total}}$ un complexe tel que $[\text{VOF}_a]^{(a-2)-}$ ne peut renfermer que les $2/a^{\text{ième}}$ du vanadium total. Toutefois, il est permis de supposer aussi l'existence en faible quantité de complexes plus riches en fluorure.

Si l'on reprend le calcul de la constante C_1 en supposant que seul existe le complexe $[\text{VOF}]^+$, il vient $C_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$, sensiblement différent de la valeur précédente. D'ailleurs le même calcul effectué avec les résultats relatifs aux autres courbes donne des valeurs de C_1 qui s'en écartent de plus en plus. Ceci permet de supposer que la solution ne renferme pas uniquement le complexe $[\text{VOF}]^+$ et qu'il y a coexistence des complexes : $[\text{VOF}]^+$, $[\text{VOF}_2]$, $[\text{VOF}_3]^-$ et $[\text{VOF}_4]^{--}$ dont on connaît de nombreuses combinaisons solides.

2° *Interprétation de la diminution de l'acidité libre.* — L'examen des courbes de la figure 15 montre que le point d'inflexion présenté par chaque courbe s'éloigne de plus en plus de XX' au fur et à mesure que la concentration totale du fluorure augmente. Comme cette augmentation s'accompagne d'une élévation progressive du pH , on peut dire que la diminution de l'acidité libre est liée à l'accroissement de la concentration des ions F^- libres. Pour expliquer ce phénomène nous avons supposé l'existence de complexes dont la formation consomme des ions H^+ , et dont la concentration est fonction de celle des ions F^- .

Les complexes du type $[\text{VF}_b]^{(b-4)-}$ répondent à la définition précédente : leur formation à partir de l'ion VO^{++} consomme des ions H^+ suivant la réaction :



à laquelle correspond la relation :

$$\frac{(\text{VO}^{++})(\text{F}^-)^b(\text{H}^+)^2}{([\text{VF}_b])} = \text{Cte.}$$

Or, (VO^{++}) dépend de la concentration des complexes $[\text{VOF}_a]^{(a-2)-}$; il vient :

$$\frac{([\text{VOF}_a])(\text{F}^-)^{(b-a)}(\text{H}^+)^2}{([\text{VF}_b])} = \text{Cte.}$$

D'après ce que nous avons dit précédemment on peut supposer que la valeur moyenne de a dans les solutions que nous avons étudiées est voisine de 2. En remplaçant a par cette valeur, il vient :

$$\frac{([VOF_2])(F^-)^{(b-2)}(H^+)^2}{([VF_b])} = C^{\text{te}}$$

ou encore :

$$\frac{([VF_b])}{([VOF_2])} = A(F^-)^{(b-2)}(H^+)^2.$$

Cette relation permet de déterminer la valeur que l'on doit attribuer à b pour que la concentration du complexe $[VF_b]^{(b-4)-}$ augmente avec celle de l'ion F^- (on peut considérer comme constante la somme $[VF_b] + [VOF_a]$).

On voit immédiatement que b doit être supérieur à 2. Pour $b=4$, il vient :

$$\frac{([VF_4])}{([VOF_2])} = A(F^-)^2(H^+)^2$$

qui s'écrit :

$$\frac{([VF_4])}{([VOF_2])} = A'(FH)^2.$$

Il est donc nécessaire d'attribuer à b une valeur supérieure à 4. A la valeur $b=6$ correspond le complexe $[VF_6]^{--}$ dont Ephraïm (9) a décrit une combinaison solide, dont l'existence n'a pas été admise par Piccini-Giorgis (10).

La relation précédente s'écrit :

$$\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])} = A'(FH)^2(F^-)^2.$$

On voit que pour une concentration donnée de FH , la valeur du rapport varie comme $(F^-)^2$. Or, on peut montrer que dans les solutions 3 à 6, la concentration initiale de FH n'est pas très différente. Ce qui varie, c'est la concentration de F^- , donc le rapport $\frac{(F^-)}{(FH)} = \frac{K}{(H^+)}$. On peut donc supposer l'existence du complexe $[VF_6]^{--}$. Sa présence et ses conditions de formation sont compatibles avec les données expérimentales.

La relation $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])} = A'(FH)^2(F^-)^2$ met aussi en évidence la variation de la concentration des complexes au cours de la neutralisation. En effet il intervient le produit $(F^-)(FH)$. Or, pour une concentration donnée du fluorure libre $([FH] + [F^-] = C^{\text{te}}$: pratiquement le long d'une courbe de neutralisation) le produit des deux facteurs sera maximum pour $(F^-) = (FH)$, c'est-à-dire lorsque le pH de la solution sera voisin du pK de l'acide fluorhydrique ($pK = 3,27$). Or, la

figure 15 montre que la plus grande partie des courbes 3, 4, 5, 6 qui présentent une diminution de l'acidité libre, se place dans un domaine de pH supérieur au pK . On peut dire qu'à la neutralisation des solutions 3, 4, 5 et 6 correspond une diminution de la valeur du produit $(FH)^2(F^-)^2$, donc du rapport $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])}$ par suite de la destruction du complexe $[VF_6]^{--}$ suivant la réaction :



L'augmentation de la concentration des ions F^- par suite de la réaction précédente et de la réaction $FH \rightarrow F^- + H^+$ demeure trop faible pour contre-balancer la diminution rapide de la concentration des molécules FH . On doit donc s'attendre au cours de la neutralisation à une diminution sensible de la valeur du rapport $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])}$.

En résumé nous pouvons supposer que la diminution de l'acidité libre a pour cause la formation du complexe $[VF_6]^{--}$ dont les conditions d'existence sont bien définies :

1° Concentration aussi forte que possible en fluorure.

2° pH de la solution voisin du pK de l'acide fluorhydrique, soit 3,27.

Remarque. — Enoncer des conditions d'existence pour un complexe ne veut pas dire que celui-ci est peu stable. En effet, $[VF_6]^{--}$ est certainement très stable, car il est en équilibre avec un autre complexe très stable également, qui est l'ion VO^{++} lui-même et c'est la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO^{++})(F^-)^6(H^+)^2}{([VF_6]^{--})} = C_{te}$$

qui définit les conditions d'existence de chacun d'eux.

RÉSUMÉ

1° Coexistence des complexes peu stables : $[VOF]^+$, $[VOF_2]$, $[VOF_3]^-$, $[VOF_4]^{--}$.

2° Existence probable du complexe $[VF_6]^{--}$ dont la formation provoque une diminution de l'acidité libre.

Condition de formation : forte concentration totale du fluorure et pH de la solution voisin de 3,3.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. PICK. — *Nernst. Festschrift*, 1912, 374.
- (2) W. OSTWALD. — *J. prakt. Chem.*, 1885, **32**, 303.
- (3) DAVIES et HUDLESTON. — *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 260.

- (4) ANTHONY et HUDLESTON. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1122.
- (5) M. AUMERAS. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 300; *C. R.*, 1927, **184**, 1650.
- (6) H. MULLER. — *C. R.*, 1935, **200**, 2080.
- (7) M. AUMERAS. — Contribution à l'étude des équilibres ioniques. *Thèse Montpellier*, 1925.
- (8) K. FREDENHAGEN et M. WELLMANN. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **162**, 458.
- (9) EPHRAÏM — *Das Vanadin und Seine Verbindungen Enke*, Stuttgart, 1904, 33.
- (10) PICCINI et GIORGIS. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1892 [1], **22**, 55.

CHAPITRE IX

DEUX DOSAGES RAPIDES DU VANADIUM ET DU CHROME

Ces dosages ont été mis au point par l'étude du potentiel apparent de différents systèmes oxydo-réducteurs en fonction du pH. Ils ont paru dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (L. DUGRET, 1943, **10** 334) et dans la revue *Analytica Chimica Acta* (L. DUGRET, 1947, **4**, 135).

LIVRES NOUVEAUX

Traité de Chimie Industrielle, par Paul BAUD, 4^e édition, Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris, 1951.

La rédaction d'un *Traité de Chimie Industrielle* est une œuvre difficile, car la chimie appliquée est un domaine en constante évolution. Non seulement une grande érudition est nécessaire, mais il faut encore avoir de nombreux contacts industriels pour être au courant de l'abandon de certaines techniques et avoir connaissance de l'apparition, du développement ou de la mise en œuvre de certains procédés. Notre collègue Paul Baud a su réunir depuis de nombreuses années, et tenir au courant, des éléments d'information qui lui ont permis de réaliser une telle entreprise. Son *Traité de Chimie Industrielle*, qui a déjà eu trois éditions, a été accueilli continuellement avec faveur par les étudiants de licence et des grandes écoles, ainsi que par de nombreux ingénieurs désireux de suivre l'évolution de l'industrie chimique ; aussi son ouvrage figure-t-il dans la plupart des bibliothèques universitaires et industrielles. La chimie industrielle a subi dans ces dix dernières années de profondes transformations, notamment dans le domaine organique. Non seulement de nouvelles synthèses ont vu le jour au départ de l'acétylène, de l'éthylène, du méthane, de l'oxyde de carbone, des produits pétroliers, mais certaines branches industrielles comme les matières plastiques, les textiles synthétiques, les élastomères, les peintures et vernis, les produits tensio-actifs, les insecticides, les fongicides, les produits pharmaceutiques, ont pris un développement considérable, certains même ont subi une véritable rénovation, pour ne pas dire une révolution. Il était donc nécessaire de reprendre presque complètement la rédaction des éditions précédentes pour les mettre à jour.

M. Paul Baud nous présente une quatrième édition, en trois volumes, qui se trouve complètement transformée et considérablement accrue. Elle fait état des évolutions récentes de l'industrie américaine et de l'industrie allemande. Illustrée de dessins et schémas d'installations, comportant un grand nombre de tableaux d'analyse, de données numériques et les normes françaises homologuées pour les méthodes d'essais, cet ouvrage continuera à rendre d'importants services à tous

ceux qui désirent s'initier à l'industrie chimique avant d'entreprendre une étude technique plus détaillée. Masson et Cie a réalisé une impression impeccable qui fait honneur à la librairie française et qui continue la tradition bien connue de cet éditeur.

TOME I. — Grande industrie chimique, 1 volume relié, 866 pages, 5 000 francs.

L'auteur passe en revue l'industrie salicole, les acides minéraux, les industries de l'azote, les soudes commerciales et les sels de sodium, les potasses commerciales et les sels de potassium, les engrais chimiques. Il passe ensuite aux combustibles solides et traite de la carbonisation à haute température et à basse température et de l'hydrogénation directe des houilles. Il étudie, à propos des combustibles liquides et des carburants, l'industrie des pétroles dont les développements ont été des plus importants au cours de la dernière guerre dans le domaine du craquage et du traitement des gaz de raffinerie. Les carburants d'aviation font l'objet d'une étude très détaillée où sont examinés les procédés de craquage catalytique, d'hydrogénation, de polymérisation, de déshydrogénation, d'isomérisation, d'alcorylation. Après les combustibles gazeux, l'auteur traite des matériaux de la route, bitumes, asphaltes, goudrons et des produits de graissage. Le volume se termine par le problème de l'eau : eaux d'alimentation, eaux destinées à l'industrie, eaux usées.

TOME II. — Métalloïdes et métaux, 1 volume relié, 1 054 pages, 5 800 francs.

L'ouvrage débute par l'étude des industries de l'hydrogène comprenant notamment la réduction de la vapeur d'eau, le traitement des gaz de houille ou de schiste et du gaz à l'eau, puis viennent les industries des halogènes, la liquéfaction de l'air et la séparation de ses éléments, l'étude de l'oxygène, de l'ozone et des composés peroxygénés : eau oxygénée, peroxydes et persels. Les chapitres suivants sont consacrés au soufre et à ses dérivés, aux industries du phosphore, comprenant la réduction des phosphates au four électrique, aux composés minéraux et organiques de l'étain, aux industries de la silice : silice et silicates, industries du verre, silicium, ferro-silicium et abrasifs et les industries du carbone, du sélénium et du bore. Une seconde partie traite des métaux et de leurs sels. En premier lieu viennent les métaux alcalins et alcalino-terreux et les liants aériens et hydrauliques, puis les métaux légers. Ensuite le zinc, le cadmium, l'indium, l'aluminium et ses alliages, l'alumine et l'industrie céramique, le cuivre et ses alliages, l'étain, le plomb, les fers, fontes et aciers, le nickel et le cobalt. Un chapitre est consacré aux métaux secondaires comprenant

entre autres le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène. Viennent, après, les métaux précieux et les métaux de la mine de platine, enfin le thorium, le cérium et les métaux radioactifs.

TOME III. — Industries organiques, 1 volume relié, 1 148 pages, 6 800 francs.

Ce dernier tome a pour objet les industries organiques, examinées dans l'ordre suivant : hydrocarbures et dérivés halogénés, nitrés et sulfonés, alcools, oxydes d'alcoyles et d'alcoylidènes, phénols et naph-tols, aldéhydes, cétones et quinones, acides et éthers-sels, chlorures et anhydrides d'acides, amines et dérivés. Un important chapitre est consacré à l'étude des industries de synthèse (méthanol, acide acétique et homologues, polyamides). Les industries de la cellulose (pâtes à papier, rayonnées et fibrans) et les matières amylacées font l'objet d'importants développements, suivis par un chapitre sur les oses et les holosides comprenant les industries des sucres de canne et de betterave. Viennent ensuite la malterie et la brasserie et les industries de l'alcool. Un chapitre important traite des matières grasses et des cires, comprenant l'extraction, l'hydrogénation, l'huilerie, la savonnerie. L'auteur étudie dans le chapitre suivant les parfums d'origine animale, les baumes et les résines, les huiles essentielles, puis les parfums chimiques et les produits de synthèse. Parmi les développements de cette nouvelle édition figurent les produits pharmaceutiques dont les médicaments chimiques, opothérapiques et sérothérapiques. Les matières colorantes sont ensuite étudiées, puis les matières plastiques dont les progrès ont été étonnants dans ces dix dernières années : elles sont classées en résines thermo-plastiques et thermodurcissables, comme il est de règle, auxquelles s'ajoutent les silicones. Après un chapitre sur le caoutchouc et les élastomères synthétiques, l'ouvrage se termine par des industries diverses comprenant les extraits tannants, les produits détergents, les peintures et vernis, les produits phyto-pharmaceutiques.

G. CHAMPETIER.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 4^e TRIMESTRE, N^o D'ORDRE 1303, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N^o 2438. — 11-1951.

SUR L'ACIDE PINONONIQUE

(FORMES *d*, *l*, *dl*, *cis* ET FORMES *l*, *dl*, *trans*).

SEMICARBAZONES

Par MM. MARCEL DELÉPINE et MARIUS BADOCHÉ

Nous rassemblons d'abord quelques constantes qui concernent ces acides et leurs semicarbazones, étant entendu qu'elles se rapportent pour les corps actifs à des combinaisons issues du *d*-pinène. Pour celles qui viennent du *l*-pinène, il n'y a qu'à inverser les signes. On remarquera que dans la série *cis* tous les dérivés ont le signe plus du pinène originel et dans la série *trans* le signe opposé (Pour mémoire, nous rappelons que le pouvoir rotatoire de l'hydroxypinone dont il sera question est négatif au départ du *d*-pinène, mais que celui de son dérivé benzylidénique est positif). Voici les quelques constantes en question.

Origine : <i>d</i> -pinène	Acide pinononique		Acide pinononique	
	<i>cis-d</i>	<i>cis-rac.</i>	<i>trans-l</i>	<i>trans-rac.</i>
P. F.	131°	101°	75°	56°
(α) _D . Sel de Na (eau) . . .	+ 116°5	0	— 55°	0
Acide acétique	+ 61°5	0	— 67°	0
Ethanol	+ 60°	0	— 75°	0
Ether	+ 43°	0	— 79°	0
Solubil. dans l'eau o/o . . .	1,4	2,8	6,5	
Semicarbazones P. F. . . .	237°-238°	246°	204°	266°
(α) _D . Sel de Na (eau) . . .	+ 229°	0	— 32°5	0
Acide acétique	+ 157°	0	— 28°	0

ACIDES CIS-D, L ET DL

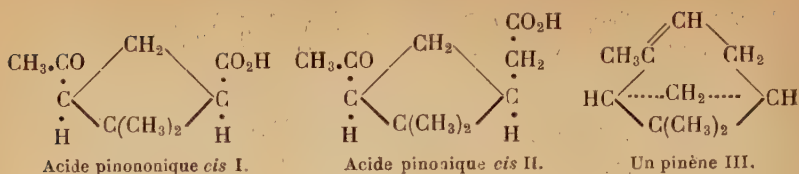
Historique (restreint). — Sous le nom d'*acide pinononique*, on désigne un homologue inférieur $C_9H_{14}O_3$ (I) de l'*acide pinonique* $C_{10}H_{16}O_3$ (II), dérivés l'un et l'autre du pinène que nous écrivons selon le schéma III.

Ann. de Chim., 12^e série, t. 6 (Novembre-Décembre 1951).

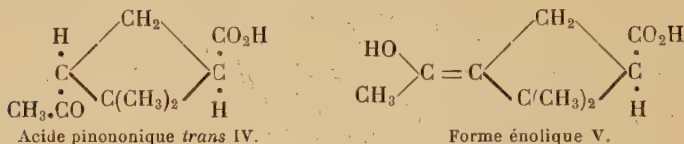
49

Publication périodique bimestrielle éditée avec le concours

Centre National de la Recherche Scientifique.



Lors de l'oxydation du pinène ou de ses dérivés, faite sans risque d'isomérisation, il est logique de considérer les acides pinonique et pinononique qui en sont issus, comme ayant conservé du même côté du noyau tétraméthylénique les groupements carbonés CO_2H ou $\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{CO}.\text{CH}_3$. Un acide pinononique *cis* devrait donc, au même titre que l'acide pinonique *cis* ⁽¹⁾, être capable de se transformer par les alcalis en une forme *trans* (IV) non encore décrite, résultant du passage de l'acide *cis* à une forme intermédiaire énoïque V, commune aux acides *cis* et *trans*. La recherche de cette forme *trans* a été le motif de notre travail.



Le premier acide pinononique a été découvert par Wagner et Ertschikowsky lors de l'oxydation de l'essence de térébenthine (française) par MnO_4K à 1 o/o à froid, etc. Cet acide fondait à $128^\circ\text{--}129^\circ$; pas de pouvoir rotatoire indiqué ⁽²⁾. Suivant Fromm et Klein ⁽³⁾, il proviendrait de la préexistence de produits d'oxydation spontanée de l'essence (verbénone), car Blumann et Zeitschel ⁽⁴⁾ ont montré que ces produits préalablement isolés conduisent à de l'acide pinononique et ils ont même décrit un acide *d*. $F = 128^\circ\text{--}129^\circ$, avec $(\alpha)_D = 40^\circ 15$ (éther 4 8 o/o).

L'un de nous, avec Mlle Grandperrin ⁽⁵⁾, avait obtenu, par oxydation d'une hydroxy-2 pinanone-3 lévogyre (VI) par MnO_4K , en présence de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, de l'acide *d*-pinononique et constaté le pouvoir rotatoire très élevé de sa semicarbazone $F = 220^\circ$, $(\alpha)_D = 207^\circ$ (dans la soude, pour saturer). La semicarbazone n'avait pas été spécialement purifiée; c'est ce pouvoir rotatoire très élevé que nous devons d'abord confirmer. Il a été dépassé (voir plus loin).

⁽¹⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1369.

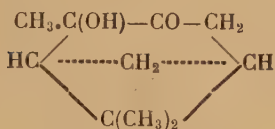
⁽²⁾ *Ber. d. chem. Ges.*, 1896, 29, 881.

⁽³⁾ *Ann. der Chem.*, 1921, 425, 208.

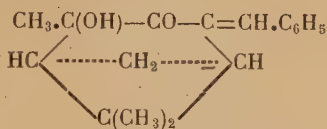
⁽⁴⁾ *Ber. d. chem. Ges.*, 1913, 46, 1178.

⁽⁵⁾ *C. R. du 65^e Congrès des Soc. Sav.*, 1932, 101.

L'oxydation de l'hydroxypinanone, même prise à l'état cristallisé, fournit l'acide pinonnique, mais avec un rendement assez faible. Nous avons préféré nous servir des combinaisons benzylidéniques de ce céto-alcool (VII) comme l'avaient indiqué Delépine, Horeau et Mlle Grandperrin-Harispe (⁶), car leur double liaison offre une coupure toute préparée pour l'oxydation.



Hydroxy-2 pinanone-3 VI.



Dérivé benzylidénique VII.

En plus, ces composés benzylidéniques (dont la préparation a été signalée pour la première fois par Slawinski et Zacharewicz (⁷)) s'obtiennent aussi avec les produits huileux ayant déposé leur céto-alcool pur, solide (6). Cela nous permettait d'utiliser ces derniers, assez abondants.

Préparation. — Reproduisant les expériences de Delépine, Horeau et Mme Grandperrin-Harispe, nous avons obtenu aisément avec les parties huileuses des dérivés du pinène dextrogyre ou du mélange inactif le dérivé benzylidénique dextrogyre $F = 78^\circ$ et l'inactif $F = 98^\circ$. Le racémique 7 fois moins soluble dans le benzène que les isomères actifs s'isole aisément en premier.

Avec les produits huileux du céto-alcool dérivé du *l*-pinène de l'essence des Landes, le dérivé benzylidénique a laissé séparer de prime abord des cristaux de racémique, tandis que le composé actif est resté comme une masse visqueuse amorphe qui s'est maintenue telle pendant des mois ; des solutions en divers solvants mises à l'air ne cristallisèrent pas non plus. Pensant que cela était dû à la viscosité qui empêchait de s'y développer les germes éventuels, nous avons mis notre produit à l'étuve à 37° pour atténuer cette viscosité ; après peu de jours, il y eut une cristallisation. Cette idée de diminuer la viscosité par un échauffement convenable nous a servi une autre fois au cours de nos recherches.

Dans le mémoire cité (6), il n'avait été donné aucun détail pour la transformation des composés benzylidéniques en acide pinonnique ; pour arriver à des rendements raisonnables nous avons, après nombre d'essais, opéré de la façon suivante :

Dans un ballon de 500 cm³ contenant 100 g. de billes de verre de 4 mm. de diamètre et 200 g. d'eau, avec 21 g. de MnO₄K et 9 g. de

(⁶) *Ann. de Chim.*, 1943 [11], 18, 250.

(⁷) *Roczniki Chemij*, 1932, 12, 854 ; *Zentr. Blatt.*, 1933, 1, 1435.

$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, on ajoute 10 g. de combinaison benzyldénique en poudre fine et agite vigoureusement en ayant soin de ne pas obturer complètement le ballon. La réaction produit un dégagement de chaleur appréciable et ne dure qu'une dizaine de minutes. Le sulfate d'ammonium intervient ici pour substituer à l'alcalinité potassique éventuelle celle du carbonate d'ammonium. En fait, le liquide séparé du bioxyde de manganèse a un pH voisin de 8, alcalinité insignifiante.

La précaution d'atténuer l'alcalinité n'est pas superflue en raison de la sensibilité de l'acide pinononique aux alcalis. On extrait ensuite cet acide par du chloroforme après avoir acidifié par ClH ; on le sépare de l'acide benzoïque formé en même temps par de la ligroïne chaude qui ne dissout sensiblement que ce dernier. On le fait recristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne après dissolution à l'ébullition.

ACIDES PINONONIQUES D ET L-CIS

Ayant un acide actif pur, nous avons déterminé quelques constantes, savoir : P. F. 131° (fusion instant.) ; solubilité dans l'eau à 18° , 1,4 o/o ; solubilité facile dans le chloroforme, les alcools, l'éther, moindre dans le benzène et très faible dans l'éther de pétrole et la ligroïne. Pour le pouvoir rotatoire, nous avons trouvé :

$(\alpha)_D = \pm 73^\circ$ (chloroforme, $C = 0,04$)	$\pm 116^\circ 5$ (sel de Na
$\pm 61^\circ 5$ (ac. acétique, $C = 0,03$)	dans OH_2 , $C = 0,04$)
$\pm 43^\circ$ (éther, $C = 0,03$)	$\pm 76^\circ$ (benzène, $C = 0,0055$)
$\pm 60^\circ$ (éthanol, $C = 0,04$)	

Ces chiffres montrent combien il est nécessaire d'indiquer le solvant. Pendant 5 jours, ces pouvoirs rotatoires n'ont pas varié. Mais il en est tout autrement, si à la solution aqueuse du sel sodique neutre on ajoute un alcali ; avec un excès amenant la solution au titre N/10 et N/5, on a observé les changements suivants (nous ne donnons que quelques chiffres) :

A l'origine (calculé) . . .	115°	A l'origine (calculé) . . .	114°
Excès N/10.		Excès N/5.	
Après 8 minutes . . .	112° 5	Après 6 minutes . . .	110°
» 18 » . . .	110° 5	» 11 » . . .	106° 5
» 45 » . . .	103° 5	» 50 » . . .	89° 5
» 100 » . . .	93° 5	» 80 » . . .	84°
» 1440 » . . .	72°	» 1260 » . . .	72° 5

De ces résultats on déduit, en supposant une réaction monomoléculaire, une constante $K/\text{min.} = 0,0069$, soit une demi-transforma-

tion en 100 minutes pour l'excès d'alcali N/10, et $K = 0,0184$, soit une demi-transformation en 37 minutes pour l'excès N/5. Avec un excès N/1, la transformation est si rapide qu'on ne peut l'observer convenablement.

Comme pour l'acide pinonique, l'ammoniaque en excès occasionne une transformation bien moins rapide que la soude. Ainsi, une solution comportant un excès d'ammoniaque N n'atteint sa demi-transformation qu'en 60 heures environ, soit en 100 fois plus de temps qu'avec la solution N/5 de soude. Le carbonate de sodium en excès N n'a donné aucun changement en l'espace de 6 jours.

Comme l'isomère *trans* $(\alpha)_0 = -55^\circ$ (en solution sodique neutre) s'il vient d'un acide pinononique dextrogyre, on voit que l'équilibre à 72° correspond à peu près à $3/4$ d'acide *cis* contre $1/4$ d'acide *trans*. Nous verrons plus loin comment on isole ce dernier.

Semicarbazone de l'acide actif cis ($C_{10}H_{17}O_3N_3$). — Recristallisée deux fois dans 10 p. de méthanol bouillant, elle se présente en petits cristaux courts, incolores, $F = 237^\circ-238^\circ$ (fus. inst. au bloc). C'est un monoacide à la phtaléine. P. M. trouvé 228 au lieu de 227. Sol. 0/0 à 18° : eau, 0,09 ; éthanol, 0,88 ; méthanol, 2,65 ; très peu soluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne. Le pouvoir rotatoire, du même sens que celui du pinène initial, est très élevé.

$$(\alpha)_D = \pm 116.5 \text{ (méthanol, } C = 0,025) \\ \pm 157^\circ \text{ (ac. acétique } C = 0,03) \\ \pm 229^\circ \text{ (sel de Na neutre, } C = 0,038).$$

Nous n'avons observé qu'une forme de semicarbazone et vérifié que l'hydrolyse de la solution du sel de sodium neutre par un excès d'acide chlorhydrique à $1/2$ redonnait l'acide initial inaltéré. Donnée importante pour l'étude des modifications de cette semicarbazone par l'acide acétique et la soude qui seront exposées ultérieurement.

ACIDE PINONNIQUE DL-CIS

L'acide pinonnique *dl-cis*, préparé avec la benzylidène-hydroxypinanone $F = 98^\circ$, fond à 101° , cristallise en longues plaques rectangulaires, plus solubles que les acides actifs, soit 2,85 0/0 dans l'eau à 18° . Sa semicarbazone en petits cristaux fond à $245^\circ-246^\circ$; solubilité 0/0 dans l'eau 0,1 ; dans l'éthanol, 0,47 ; son hydrolyse redonne l'acide générateur.

Un mélange à poids égaux d'acide *d* et d'acide *l*, fus. à 131° dissous dans 10 p. d'eau abandonne une abondante cristallisation d'acide *dl* fus. à 101° ⁽⁸⁾.

⁽⁸⁾ A propos de leur synthèse de l'acide pinonnique, Guha et Ganapathi (*Ber. d. Chem. Gesells.*, 1937, 69, 1185) indiquent le P. F. 129° , bien qu'ils n'aient dû obtenir qu'un racémique. Leur préparation, saponification alcaline d'ester méthylique, avait abouti à des huiles desquelles le susdit acide fut séparé.

ACIDE PINONONIQUE TRANS-L

Préparation. — Ayant démontré que les alcalis en excès transformaient partiellement l'acide pinononique *cis-d* de pouvoir rotatoire $+ 116^{\circ}$ (à l'état de sel de Na dans l'eau) jusqu'à un équilibre marqué par le pouvoir rotatoire de 72° , nous avons cherché à isoler l'acide *trans* supposé. A cet effet, 10 g. d'acide *d* pur ayant été dissous dans 150 cm³ de soude à un titre tel qu'il y ait un excédent qui rende la solution N/5 en alcali, nous avons acidifié la solution après 24 heures. Il pouvait y avoir d'après les données acquises environ 7,5 g. d'acide *cis-d* à côté de 2,5 g. d'acide *trans-l*; la quantité d'eau étant insuffisante pour dissoudre tout l'acide *cis*, il s'en est déposé effectivement une certaine quantité à l'état sensiblement pur. Le reste des acides extrait au chloroforme s'en est séparé à l'état également cristallisé; c'était un mélange d'acide *cis* et d'acide *trans*. On a pu le dégrossir en l'épuisant à plusieurs reprises par l'éther de pétrole dans lequel l'isomère *trans* est plus soluble (30 cm³ par gramme, trois fois de suite). L'éther de pétrole abandonne un acide fort enrichi en *trans*; l'insoluble est de l'acide *cis* souillé d'un peu de *trans*.

La purification de l'acide *trans* est achevée par recristallisations répétées dans la ligroïne. Finalement on obtient 25 o/o de cristaux en bâtonnets incolores $F = 75^{\circ}$ (fus. inst.), facilement solubles dans les alcools, le benzène, le chloroforme, beaucoup moins dans l'éther de pétrole et la ligroïne; dans l'eau, 4 fois plus solubles que l'acide *cis*, soit 6,5 o/o. P. M. trouvé à la phtaléine 170, nombre calculé. Les pouvoirs rotatoires restés stables pendant 7 jours ont été les suivants pour l'acide issu de l'acide *cis-d*:

$(\alpha)_D = -56^{\circ}5$ (eau pure, $C = 0,037$)	-55° (sel de Na, $C = 0,037$)
-75° (éthanol, $C = 0,036$)	-67° (acide acétique, $C = 0,040$)
-79° (éther, $C = 0,025$)	$-92^{\circ}5$ (benzène, $C = 0,030$)

Nous avons vérifié que la soude transformait bien cet acide *trans* pour atteindre le même équilibre que dans le cas de l'acide *cis-d*. Voici quelques chiffres concernant un excès de soude portant l'alcalinité au taux N/10.

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
A l'origine (calculé) . . .	-48°	Après 155 minutes . . .	$+30^{\circ}$
Après 5 minutes. . .	-43°	» 375 » . . .	$+55^{\circ}$
» 20 » . . .	-34°	» 1 440 » . . .	$+74^{\circ}$
» 125 » . . .	$+19^{\circ}$	» 2 160 » . . .	$+73^{\circ}$

Le terme final est sensiblement le même qu'avec l'acide *cis*. De ces chiffres on déduit, en supposant la réaction monomoléculaire

la constante $K/\text{min.} = 0,0064$, soit une demi-transformation en 107 minutes, valeur fort voisine des 100 minutes trouvées pour la transformation du *cis* en *trans* ; ce qui est conforme à la théorie. Du système *trans* \rightarrow *cis*, on sépare les deux acides comme précédemment.

Il semble que l'acide *trans* soit encore plus sensible aux alcalis que l'acide *cis* ; tandis qu'en 6 jours la solution de *trans*, à excès de CO_3Na_2 au titre normal, a baissé de 15° (sur l'ensemble : -53°_2 à 72°), celle de l'acide *cis* n'avait pas bougé.

Semicarbazone, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. — Elle forme de longues aiguilles très fines, $F = 203^\circ\text{--}204^\circ$ (fus. inst.) ; on la purifie en la dissolvant dans le méthanol bouillant et en ajoutant à la solution encore tiède son volume d'éther. Nous avons trouvé pour $(\alpha)_D$ à la température ambiante :

- 24°_5 (méthanol, $C = 0,02$),
- 32°_5 (sel de Na neutre, $C = 0,037$),
- 28° (acide acétique, $C = 0,038$).

Elle est peu soluble dans l'eau, 0,12 o/o à 18° , beaucoup plus dans l'eau bouillante ; peu soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, la ligroïne, plus soluble dans le méthanol et l'éthanol.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de préparer l'antipode ; par contre, nous avons cherché le racémique.

ACIDE PINONNIQUE TRANS-DL

En isomérisant l'acide racémique *cis* par la soude N/5, puis acidifiant après 24 heures, nous avons d'abord récupéré une certaine quantité de l'acide initial, puis après extraction au chloroforme et évaporation de celui-ci, nouvelle cristallisation au sein d'un liquide huileux que l'éther de pétrole extrait aisément ; mais l'évaporation de la solution pétrolique ne l'a pas fourni cristallisé.

Pour y arriver, il nous a fallu transformer cette matière visqueuse qui contient les deux acides en leurs semicarbazones ; on dissout celles-ci à chaud dans 150 parties de méthanol ; par refroidissement, il se dépose des cristaux que l'on reprend deux fois dans les mêmes conditions. On obtient des cristaux à faces octaédriques fondant à 266° ; le rendement final n'est guère que du dixième. Les solubilités de cette semicarbazone de l'acide *dl*-pinonnique *trans* sont très faibles : dans l'eau, 0,008 o/o ; dans l'éthanol, 0,06 o/o, 10 fois moins que celle des isomères actifs.

L'acide chlorhydrique en grand excès décompose la semicarbazone racémique ; une extraction au chloroforme enlève l'acide cétonique libéré ; mais le produit de l'évaporation est encore un liquide vis-

queux. Heureusement, en quelques jours à l'étuve à 37°, il cristallise. Après purification dans l'éther de pétrole, il se présente en cristaux incolores formés d'aiguilles agglomérées en touffes, $F = 55^{\circ}\text{--}56^{\circ}$ (bloc), facilement solubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques. P. M. trouvé à la phtaléine 172 au lieu de 170. L'analyse est tout à fait conforme à la formule $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$. Dans un travail publié par C. C. Spencer et ses cinq collaborateurs⁽³⁾, il est relaté que l'acide pinononique issu de l'ozonisation du *d*-pinène n'a pu être obtenu cristallisé, même par hydrolyse de sa semicarbazone. Peut-être les auteurs se sont-ils trouvés devant un cas semblable au nôtre.

Retransformant notre acide-cétone $F = 55^{\circ}\text{--}56^{\circ}$ en semicarbazone, nous avons obtenu un produit fondant brut à 258°, puis à 266° après une seule cristallisation dans le méthanol. On peut donc dire que les acides pinononiques, *cis* ou *trans*, supportent un contact court des acides sans s'isomériser, tout au moins dans les conditions où nous nous sommes placés.

SEMICARBAZONES. ISOMÉRIISATION

Les lignes précédentes montrent que la structure des acides peut être respectée, tant dans la formation des diverses semicarbazones que dans leur récupération. Cette conservation de la structure a été mise à profit pour l'étude de l'action de l'acide acétique et des alcalis.

Les semicarbazones de l'acide pinononique ont été déjà signalées avec des points de fusion oscillant entre 204° et 212°, différents des nôtres qui sont tous pris au bloc par fusion instantanée. La différence provient sans doute des conditions de détermination.

Comme les semicarbazones des acides pinoniques, celles des acides pinononiques se modifient en solution acétique. L'acide *cis-d* nous a donné les chiffres suivants ($C = 0,038$) :

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement. . .	+ 157°	Après 56 jours . . .	+ 113°
Après 2 jours . . .	+ 155°	» 106 » . . .	86°
» 18 » . . .	+ 142°	» 170 » . . .	76°

et l'acide *trans-l* qui résulte de la transformation du *cis-d* :

	$(\alpha)_D$		$(\alpha)_D$
Immédiatement. . .	— 28°	Après 37 jours . . .	+ 51°4
Après 2 jours . . .	— 23°5	» 43 » . . .	+ 65°3
» 16 » . . .	+ 18°3	» 49 » . . .	+ 65°3

⁽³⁾ J. of Organic Chemistry, 1940, 5, 610.

Théoriquement, on devrait arriver aux mêmes chiffres, sur le parcours $+157^{\circ}$ à -28° , mais il se produit toujours quelque hydrolyse ou décomposition qui perturbe légèrement les résultats. On a vérifié sur l'opération *trans* qu'il s'était bien formé de la semicarbazone de l'acide *cis-d*; à cet effet, après neutralisation prudente par la soude (qui n'a rien précipité) on a évaporé lentement la solution et obtenu une semicarbazone fondant d'abord à 218° - 219° , puis à 221° après une cristallisation dans le méthanol et montrant au microscope l'aspect de la semicarbazone de l'acide *cis-d*, avec toutefois de fines aiguilles de celle de l'acide *trans-l*. D'ailleurs, une difficulté s'est présentée ici : il semble se former entre les deux semicarbazones un certain mixte $F = 221^{\circ}$ qui comprend 38 o/o de semicarbazone *cis-d* contre 62 o/o de *trans-l*. Mais l'hydrolyse de ce mélange permet d'avoir les deux acides constituants : $F = 131^{\circ}$, $(\alpha)_D = +60^{\circ}$ (éthanol) et $F = 75^{\circ}$, $(\alpha)_D = -75^{\circ}$ (éthanol).

La soude agissant sur la semicarbazone de l'acide pinonnique *cis-d* occasionne aussi des changements de pouvoir rotatoire, mais moins prononcés que sur l'acide lui-même. Tout d'abord une augmentation sensible du pouvoir rotatoire qui passe à 242° pour un excès correspondant à une alcalinité 2N. Ensuite, il y a un décroissement lent qui aboutit à $+53^{\circ}$ au bout de 136 jours. En réalité, c'est plutôt une décomposition (avec production d'ammoniaque). La liqueur acidifiée abandonne au chloroforme un mélange d'acide *cis-d* et *trans-l*, comme si l'acide *cis-d* issu de la semicarbazone avait tout simplement subi l'action propre de la soude.

En résumé, nous avons préparé les trois acides pinonniques *cis-d*, *l* et *dl* par oxydation des benzylidène-hydroxypinanones et établi leurs principales constantes. L'acide *l* et l'acide *dl-cis* et, cela va de soi, les acides *trans* nous paraissent nouvellement décrits. Nous en avons donné les pouvoirs rotatoires ainsi que ceux de leurs semicarbazones dont aucun ne figure, croyons-nous, dans la littérature. Les mutarotations des acides *cis* avec les alcalis nous ont permis de prévoir la formation d'acides *trans*; celles des semicarbazones avec l'acide acétique nous les auraient fournis, si besoin avait été d'y avoir toujours recours; ce fut cependant le cas pour l'acide *trans-dl*. La considération des pouvoirs rotatoires, tant pour les acides que pour les semicarbazones, est un nouvel exemple de l'utilité de leur détermination dans ce domaine de la chimie terpénique.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉGRADATION DES FIBRES DE CELLULOSE EN MILIEU ACIDE ⁽¹⁾

Par P. RODET

Licencié ès Sciences, Ingénieur E. C. I. L.

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER

LA MOLÉCULE DE CELLULOSE

Constitution chimique de la cellulose.

En 1837, le botaniste français Anselme Payen reconnut que les tissus des jeunes plantes et certaines fibres végétales, tel que le coton, sont constituées par un carbohydrate qui, sous l'action de solutions aqueuses diluées d'acides, se transforme en glucose, comme l'amidon dont il est isomère (1). Cette action des acides dilués sur les tissus des végétaux avait été remarquée dès 1819 par Braconnot (2).

Ce nouveau carbohydrate se distinguait nettement de l'amidon par plusieurs de ses propriétés : il n'est pas transformé en glucose sous l'action des mêmes diastases, il ne donne pas de colle par action de l'eau bouillante et ne se colore pas quand on lui ajoute des traces d'iode ; de plus, il participe à l'édification des parois des cellules végétales, alors que l'amidon est une substance de réserve. Pour cette dernière raison, Payen proposa de le désigner sous le nom de « cellulose ».

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue le 28 juin 1950 devant la Faculté des Sciences de Lyon.

Dans les tissus des végétaux âgés, la cellulose est associée à un grand nombre de substances difficiles à séparer et encore mal connues : lignine, pectines, cires, graisses, tannins, hémicelluloses, etc. Pendant plus d'un demi-siècle, on admit généralement, contrairement aux vues de Payen, que ces produits étaient combinés à la cellulose. Certains considéraient même que cette dernière n'était qu'un sous-produit résultant de l'attaque des produits naturels par les réactifs mis en œuvre pour les désintégrer. On définissait ainsi, selon le cas, des « ligno- », des « muco- », des « adipo- » ou des « pecto-celluloses ». De plus, les échantillons de cellulose purifiée différaient entre eux selon leur origine, les procédés de purification utilisés, et les traitements ultérieurs. On pouvait ainsi définir des « ortho- », des « méta- » ou des « para-celluloses », des « glycodruposes », « glycolignoses », des « bastoses », etc.

Vers 1920, les premières études suivies de la cellulose au moyen des rayons X montrèrent qu'en réalité, il y a simplement juxtaposition de la cellulose et des substances qui l'accompagnent. L'identité des diagrammes obtenus, à partir de produits bruts, ou de cellulose purifiée, montre que, dans les végétaux, cette dernière se présente sous la forme d'amas ayant une structure et une constitution chimique bien définies, quels que soient les produits associés.

À la même époque (1920), les travaux d'E. Fischer et de son école plaçaient la chimie des sucres simples sur des bases solides qui permirent d'entreprendre une étude approfondie de la constitution chimique des polyoses.

Les travaux de Haworth et de ses collaborateurs (3) conduisirent, aux alentours de 1930, à plusieurs formules développées, ou modèles ; ces modèles sont schématisés figure 1, où les atomes de carbone sont représentés par des points et ceux d'oxygène par des cercles, ceux d'hydrogène n'étant pas figurés. Comme on le voit sur ces schémas, la molécule de cellulose est formée par une longue chaîne dont les anneaux, dérivant du β glucose, sont reliés en 1-4-1-4- par des ponts d'oxygène. Chacun de ces anneaux, ou motif celloglucane possède trois fonctions alcool, une primaire et deux secondaires. La « période d'identité » de chacun de ces modèles est de $10,3 \text{ \AA}$, valeur corroborée par les études aux rayons X. Ces dernières ont, de plus, conduit à admettre la validité du modèle a) de la figure 1, qui est très généralement adopté.

Ce modèle a d'abord été représenté par les spectroscopistes avec des anneaux celloglucane plans, c'est-à-dire avec tension (11). Actuellement on admet généralement une représentation sans tension, dite « en forme de chaise » (fig. 2). On remarquera que les groupes — OH sont rejetés sur les bords de la molécule qui présentent ainsi un caractère hydrophile prononcé, alors que le centre, où sont concentrés les groupes C — H est fortement hydrofuge.

Les deux chaînons terminaux de chaque molécule possèdent en outre, l'un une troisième fonction alcool secondaire, l'autre une fonction aldéhyde.

Depuis 1930, de nombreuses méthodes, tant physiques que chimiques, telles que la mesure de la pression osmotique ou de la viscosité

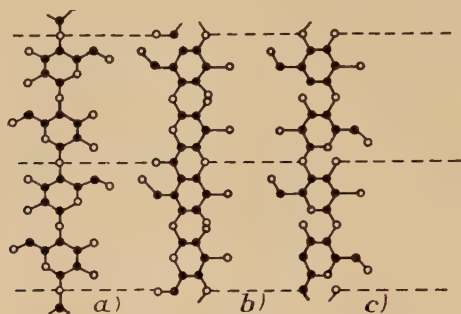


Fig. 1.

de solutions de dérivés cellulosiques, le dosage des fonctions aldéhyde, etc., ont été mises en œuvre pour déterminer le nombre n de motifs celloglucose $C_6H_{10}O_5$ par molécule, nombre appelé degré de polymérisation, ou D. P. Elles ont conduit à des valeurs allant de 1 000 à 3 000 pour des produits naturels, et de 150 à 600 pour des fibres régénérées, suivant leur mode d'obtention.

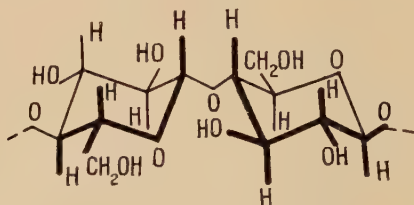


Fig. 2.

Cependant, depuis quelques années, divers auteurs, et en particulier E. Pacsu aux U. S. A. (4), E. Husemann et G. V. Schulz (5) en Allemagne, prétendent que tous les 60 ou 120 chaînons (Pacsu), ou tous les 500 (Husemann et Schulz), la liaison normale en 1-4- est remplacée par une liaison de type beaucoup plus fragile vis-à-vis des agents d'oxydation et des solutions acides. Nous reviendrons sur ces hypothèses au cours de l'exposé de nos travaux.

CHAPITRE II

LA NOTION DE MICELLE
Structure supramoléculaire.

LES PREMIÈRES THÉORIES MICELLAIRES

La première tentative faite pour relier les propriétés physiques des fibres de cellulose à leur structure interne remonte à 1858, date à laquelle le botaniste allemand C. Nägeli proposa sa théorie (6).

Nägeli supposait que les fibres de cellulose étaient formées de particules submicroscopiques, anisotropes, cristallisées, possédant une orientation marquée au sein de la fibre. Ces particules, qu'il nomma « micelles », du latin *micella* : petit grain, se comportaient comme autant d'éléments indéformables, laissant des vides entre eux, et pouvant jouer les uns par rapport aux autres. Cette théorie permettait d'interpréter la plupart des propriétés physiques alors connues de la cellulose, en particulier la polarisation de la lumière par les fibres, et le gonflement de ces dernières dans divers liquides, phénomènes que Nägeli avait plus particulièrement étudiés. Malgré ces avantages, cette théorie n'eut sur le moment que peu de succès.

Vers 1885, dans un travail demeuré classique, Ambronn (7), étudiant le dichroïsme de fibres purifiées, incolores, ou dans lesquelles il avait provoqué le dépôt de microcristaux d'iode ou de métaux nobles, reprit cette théorie. Ambronn reconnut, en outre, que les micelles devaient avoir des dimensions petites par rapport aux longueurs d'onde des radiations lumineuses.

Vers 1920, les premières études suivies des fibres de cellulose au moyen des rayons X, faites par Scherrer (8), puis par Herzog et Janke (9), montrèrent l'existence de particules de très faibles dimensions se comportant comme autant d'îlots de matière cristallisée, que l'on nomma « cristallites ». En fait, Nisikawa et Ono en 1913 et Hull en 1914 (10) avaient reconnu que la cellulose donne avec les rayons X un diagramme identique à celui d'un assemblage de microcristaux orientés parallèlement à l'axe de la fibre, mais ces travaux étaient restés inaperçus.

Peu avant 1930, Meyer et Mark (11) purent calculer les paramètres de la maille de ces microcristaux, et supposèrent que les micelles étaient formées de molécules parallèles disposées selon un tel réseau. Hengstenberg et Mark (12), étudiant des diagrammes de fibres de ramie, assignèrent à ces micelles un diamètre de 50 Å environ et une longueur de 600 Å. La micelle pouvait être représentée par un fais-

ceau de 40 à 50 mol. comportant chacune une centaine de motifs celloglucane. Ces micelles, auxquelles étaient attribuées la plupart des propriétés de la cellulose, étaient maintenues par des forces « intermicellaires », du type des forces de Van der Waals. Ces conceptions revenaient à identifier les cristallites avec les micelles de Nägeli. Elles sont résumées dans un schéma dû à Seifriz (13) qui représente les micelles sous la forme de briques simplement juxtaposées ; ce schéma montre, en outre, la disposition des molécules à l'intérieur des micelles (fig. 3).

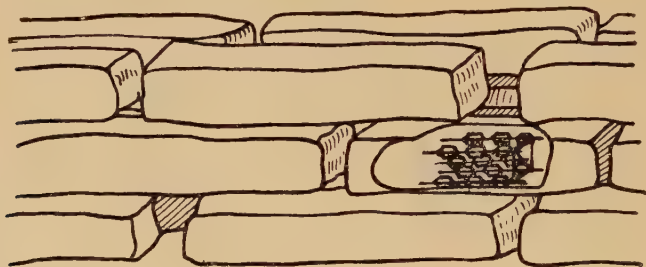


Fig. 3.

Cependant, dès 1877, Nägeli et Schwendener (14) supposaient que les micelles étaient liées entre elles par une phase amorphe servant de ciment. D'autre part, les diagrammes de rayons X impliquent la présence d'une phase amorphe et Herzog (15) supposa que cette phase était cependant assez lâche et poreuse pour permettre la pénétration des réactifs et le gonflement ; le comportement de chacune des deux phases cristalline et amorphe, devait être très différencié.

La considération de la netteté et des intensités des diverses taches de diffraction des diagrammes de rayons X, et l'étude du dichroïsme conduisirent Ambrohn et Frey-Wissling à représenter les micelles sous la forme de tablettes très longues dans le sens de l'axe de la fibre, relativement à leurs deux autres dimensions, elles-mêmes assez différentes (16).

LES THÉORIES DE LA « STRUCTURE CONTINUE »

Aux alentours de 1930, les travaux de H. Staudinger et de son école sur la nature des substances colloïdales (17) conduisirent, entre autres résultats, à mettre en évidence le caractère macromoléculaire de la cellulose et de ses dérivés. De nombreuses méthodes furent mises en œuvre pour évaluer la masse moléculaire de la cellulose :

mesures de la pression osmotique et de la viscosité de solutions de cellulose ou de dérivés tels que le trinitrate ou le triacétate, dosage de la fonction aldéhyde portée par chaque molécule, et dosage des produits de dépolymérisation du triacétate selon la méthode de Haworth. Les masses ainsi mesurées correspondent à des molécules de longueurs assez variables, mais très supérieures à celle du cristallite mesuré par Hengstenberg et Mark. L'existence de micelles individualisées était incompatible avec ces nouvelles découvertes.

De plus, Staudinger et ses élèves montrèrent que, dans un même échantillon coexistent des molécules de longueurs très différentes, formant un ensemble « polymer-homologue », et que le degré de polymérisation évalué à partir des mesures précédentes n'est qu'une valeur moyenne.

Bien que le spectre de rayons X de la cellulose implique une structure cristalline discontinue, rien ne prouve que cette discontinuité soit le fait de particules indépendantes. Peirce, Neale, Sponsler et Astbury (18, 19, 20, 21) essayèrent de concilier les renseignements tirés des études optiques et aux rayons X avec ceux déduits de la mesure des masses moléculaires, et soutinrent que la disposition des molécules dans la fibre approche la perfection cristalline, cette disposition n'étant troublée que par des discontinuités locales. Dans son ensemble, la structure serait continue, les molécules qui s'étendent parallèlement, ou presque, entre elles, pouvant avoir des longueurs aussi grandes que l'on veut. Pour interpréter les données de l'étude aux rayons X, il suffirait de supposer que la disposition des molécules est troublée dans certaines zones qui se comportent alors comme une phase amorphe vis-à-vis du rayonnement X. Les régions suffisamment ordonnées pour donner un diagramme de matière cristallisée conservent le nom de cristallites, et même celui de micelles, mais il est bien entendu que ces termes changent de sens quand on passe de la théorie micellaire aux théories dites « de la structure continue ».

Ces dernières théories, établies en tenant compte des propriétés de la cellulose naturelle, rendent mieux compte de ces propriétés que la théorie micellaire.

Zwicky (22), cherchant à interpréter les propriétés mécaniques et physiques des cristaux, supposa qu'au réseau cristallin se superpose un système de crevasses donnant naissance à une structure « secondaire » à grande période présentant une certaine régularité; cette hypothèse a été vérifiée dans le cas des cristaux simples. Elle a été appliquée à la cellulose par divers auteurs qui supposèrent l'existence de crevasses plus ou moins parallèles à l'axe de la fibre.

Le botaniste suisse A. Frey-Wissling, reprenant les travaux d'Ambronn, c'est-à-dire l'étude de fibres au sein desquelles on a provoqué des dépôts métalliques, proposa en 1936 et 1937 un modèle structural présentant des analogies avec le précédent. Nous développerons les

conclusions de cet auteur au cours du troisième chapitre de cette introduction.

LA THÉORIE RÉTICULAIRE

Tous ces travaux, dont nous n'avons cité que les plus importants, conduisirent à représenter les « micelles » comme des zones où les molécules sont ordonnées selon un réseau cristallin, distribuées au hasard au sein d'une masse de molécules approximativement parallèles. P. A. Thiessen définit la micelle de la façon suivante (23) : « La micelle est un cristal mixte submicroscopique de chaînes cellulosiques de longueur variable. Les extrémités des chaînes longues dépassent celles des plus courtes (« micelles frangées »). Les franges, à cause des molécules plus courtes qui les séparent dans le noyau de la micelle, ont de telles distances latérales que les forces de Van der Waals ne peuvent les réunir... ». En fait, chaque molécule est beaucoup plus longue que la micelle, et les franges qui s'échappent de cette dernière vont rejoindre une autre micelle. Une molécule participe donc ainsi à l'édification de plusieurs micelles (fig. 4). On peut



Fig. 4.

représenter ce type de structure par un filet tridimensionnel dont les nœuds seraient les cristallites, d'où le nom de « structure réticulaire » (« Netzstruktur ») (24). On rejoint ainsi la théorie de la structure des gels, telle qu'elle a été exposée par Gerngross et Hermann (25) dans le cas de la gélatine, puis par FreyWissling dans le cas général (26). Etant donné un tel modèle structural, il est facile de comprendre pourquoi les fibres les mieux orientées, où toutes les molécules sont sensiblement parallèles, même dans les zones les plus désordonnées, réagissent vis-à-vis de certaines actions mécaniques comme si elles étaient formées de molécules infiniment longues. Meyer et Lothmar ont montré que cet effet est particulièrement net quand on fait subir à ces fibres des déformations très brèves et de faible amplitude (27).

Ces conceptions ont été utilisées par Kratky (28) qui essaya d'interpréter quantitativement les propriétés mécaniques des fibres à partir de modèles dérivés de celui que nous venons de décrire. Ce travail a été repris dans son ensemble par P. H. Hermans et ses collaborateurs, mais il ne semble pas que l'on soit encore en possession d'un modèle permettant d'interpréter d'une façon satisfaisante toutes les proprié-

tés de la cellulose, malgré le grand nombre de renseignements recueillis par cet auteur (29).

FIBRES NATURELLES ET FIBRES RÉGÉNÉRÉES

Jusqu'à présent, nous avons admis que les fibres naturelles et régénérées avaient la même structure interne, ce qui n'est pas évident *a priori*. En effet, la genèse de ces deux types de fibres est très différente.

On connaît très mal le processus de la formation de la cellulose dans les plantes. Il semble cependant que les molécules se forment petit à petit par polymérisation *in situ* au sein d'un milieu fortement gonflé où elles auraient toutes facilités pour s'ordonner en cristallites. Les celluloses régénérées, au contraire, sont préparées par précipitation d'une dispersion dont de nombreuses études ont montré le caractère moléculaire. Au cours de la solubilisation, la structure initiale disparaît complètement et la cellulose passe à l'état de complexe. La régénération se fait généralement en deux temps : on assiste successivement à la coagulation du complexe dispersé, et à la régénération de la cellulose par décomposition du complexe. C'est au cours de la coagulation que les molécules, peu mobiles à cause de leur forme et de la viscosité du milieu, peuvent s'ordonner en micelles : la coagulation est généralement très rapide et les molécules ne peuvent s'ordonner que dans des zones peu étendues.

D'après ce qui précède, nous devons nous attendre à ce que les fibres naturelles présentent des propriétés différentes de celles des produits régénérés, en particulier une cristallinité bien supérieure. En effet, on observe quelques différences très nettes entre les propriétés physiques de ces deux types de fibres. Certaines de ces différences ne sont que quantitatives, alors que certaines autres sont qualitatives, par exemple, l'influence de l'humidité et celle de la température sur les propriétés mécaniques de ces fibres.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

De ce qui précède, nous devons retenir que les vues les plus récentes, dérivant de la théorie réticulaire, fournissent une hypothèse de travail intéressante pour l'étude des fibres régénérées, bien qu'elles soient encore loin de pouvoir rendre compte de toutes les propriétés de ces dernières. Les théories de la « structure continue », complétées par les hypothèses de FreyWissling que, nous exposerons dans les pages qui suivent, semblent représenter assez bien la structure des fibres naturelles.

De plus, il semble actuellement que, dans le cas des fibres régénérées, on ne puisse pas parler de cristallinité, au sens propre de ce terme, mais seulement d'une ordonnance approximative, semblable à l'« ordre à petite distance » souvent rencontré dans l'étude des macromolécules et des solutions. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les réflexions diatropiques (dues aux plans perpendiculaires à l'axe de la fibre) des diagrammes de rayons X des fibres dans lesquelles les molécules sont bien orientées sont plus nettes que les réflexions paratropiques (dues aux plans parallèles à l'axe de la molécule). Dans le cas de telles fibres, ces premières réflexions seraient dues à l'ensemble des molécules, alors que les secondes ne seraient dues qu'aux domaines où la disposition des molécules approche d'assez près la régularité cristalline. Si une telle hypothèse correspond à la réalité, il est clair que les mesures des dimensions des cristallites par étude de la netteté des taches de diffraction n'ont aucun sens. Par contre, de telles mesures semblent justifiées dans le cas de fibres naturelles dans la structure desquelles existeraient des cristallites bien formés.

CHAPITRE III

STRUCTURE DE FIBRE

Structure supramicellaire.

Sous l'action de traitements mécaniques divers (tels que l'écrasement dans un moulin à boulets et la désagrégation par les ultra-sons ou dans une pile de papeterie), ou chimiques (telle qu'une hydrolyse partielle menée dans des conditions bien particulières), les fibres se subdivisent en éléments microfibrillaires de plus en plus fins. Les premiers stades de cette défibrillation peuvent être suivis au moyen du microscope ordinaire, mais les produits d'une désagrégation poussée ne sont observables qu'à l'aide du microscope électronique.

En 1936, FreyWissling proposa une hypothèse pour décrire la structure supramicellaire de la cellulose (30), et plus spécialement des fibres naturelles.

L'étude des propriétés optiques, complétée par une étude aux rayons X, de fibres au sein desquelles il avait provoqué le dépôt de particules métalliques dans les espaces où les molécules sont peu serrées, conduisit cet auteur à admettre l'existence de failles et de canalicules séparant des paquets de molécules. FreyWissling distingue

deux systèmes de failles. Un premier système (syst. hétérocapillaire) parcourt toute la masse de la fibre parallèlement à l'axe de cette dernière, séparant des fibrilles très longues dont les dimensions transversales sont comprises entre 300 et 500 Å. Le lieu d'intersection de deux failles forme un canalicule dont le « diamètre » est d'une centaine d'angströms. Ce système est complété par un second réseau de failles et de capillaires, dont le diamètre est d'une dizaine d'angströms, qui délimite les micelles sur leurs faces latérales (syst. homocapillaire).

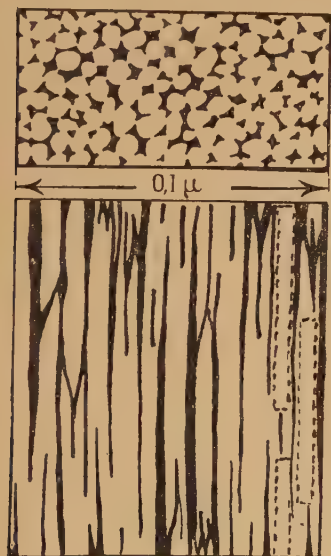


Fig. 5 A.

Les schémas de la figure 5, proposés par Frey Wissling, montrent, le premier, le système homocapillaire séparant les micelles frangées qui s'interpénètrent, le second, schématisant une coupe perpendiculaire à l'axe de la fibre, montre les deux systèmes avec leurs rapports.

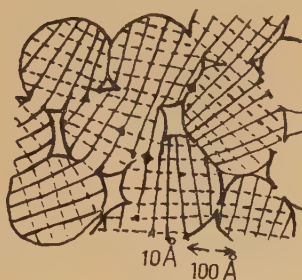


Fig. 5 B.

Des études récentes faites au moyen du microscope électronique par FreyWissling et Mühlethaler (31) ont mis en évidence des microfibrilles de 250 à 300 Å de diamètre dans les produits de désintégration de fibres naturelles obtenus par action des ultra-sons ou par défibrillation dans un appareil dérivant des piles de raffinage utilisées en papeterie. De plus, dans les produits obtenus par action des ultra-sons, ces auteurs ont pu identifier des microfibrilles de 50 à 70 Å de diamètre qu'ils ont pu assimiler aux micelles. Ces observations semblent confirmer les hypothèses originales de FreyWissling, qui représenteraient bien la structure des fibres naturelles.

BIBLIOGRAPHIE

Relative à l'introduction.

- (1) A. PAYEN. — *Mémoires sur le développement des végétaux, extraits des mémoires de l'Académie royale des Sciences*, tome VIII : Des savants étrangers, Paris, 1842.
- (2) H. BRACONNOT. — *Ann. de Chimie*, 1819, **12**, 172.
- (3) W. N. HAWORTH. — *The constitution of sugars*, Arnold et Co, 1929 ; *Ber.*, 1932, **43**, 65.
W. N. HAWORTH et H. MACHEMER. — *J. Chem. Soc. Lond.*, 1932, 2270.
- (4) E. PACSU et L. A. HILLER. — *Text. Res.*, 1946, **16**, 243, 490, 564 ; 1947, **17**, 405.
P. C. METHA et E. PACSU. — *Text. Res.*, 1948, **18**, 387.
E. PACSU. — *J. Polym. Sc.*, 1947, **2**, 565.
- (5) E. HUSEMANN. — *J. Makrom. Chem.*, 1944, **1**, 140.
E. HUSEMANN et A. CARNAP. — *Naturw.*, 1944, **32**, 79.
G. V. SCHULZ et E. HUSEMANN. — *Z. Naturforsch.*, 1946, **1**, 268.
- (6) C. NAGELI. — *Die Stärkekörner*, Schulthub, Zurich, 1858.
- (7) H. AMBRONN. — *Ber. Sächs. Gesellsch. Wiss.*, 1911, **63**, 249 ; *Koll. Z.*, 1917, **20**, 173.
- (8) VOIR : R. ZSIGMONDI. — *Lehrbuch der Kolloidchemie*, 2^e Aufl., Spamer, Leipzig, 1920.
- (9) R. O. HERZOG et W. JANKE. — *Zeit. Phys.*, 1920, **3**, 196 ; *Naturw.*, 1921, **9**, 320.
- (10) S. NISIKAWA et O. ONO. — *Pr. Math. Phys. Soc. Tokyo*, 1913, **7**, 131.
A. W. HULL. — *Phys. Rev.*, 1917, **10**, 661.
- (11) K. H. MEYER et H. MARK. — *Ber.*, 1928, **61** B, 593.
H. MARK et K. H. MEYER. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **B 2**, 115.
- (12) T. HENGSTENBERG et H. MARK. — *Z. Krist.*, 1926, **69**, 271.
- (13) W. SEIFRIZ. — *Am. Naturalist*, 1929, **63**, 410.
- (14) C. NAGELI et S. SCHWENDENER. — *Das Mikroskop*, 2^e Aufl., W. Engelmann, Leipzig, 1877.
- (15) R. O. HERZOG. — *Koll. Z.*, 1926, **36**, 98.
- (16) H. AMBRONN et A. FREY. — *Das Polarisationsmikroskop*, Leipzig, 1926.
- (17) H. STAUDINGER. — *Die hochpolymeren organischen Verbindungen*, J. Springer, Berlin, 1932.
- (18) F. T. PEIRCE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 50.
- (19) S. M. NEALE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 228.
- (20) O. L. SPONSLER. — *Quart. Rev. Biol.*, 1933, **8**, 1.
- (21) W. T. ASTBURY. — *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 193.
- (22) F. ZWICKY. — *Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.*, 1929, **15**, 253 ; *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1772 ; 1933, **43**, 765.
- (23) P. A. THIESSEN. — *Z. Ang. Chem.*, 1938, **51**, 170.
- (24) O. KRATKY. — *Koll. Z.*, 1938, **84**, 149 ; *Z. Ang. Chem.*, 1940, **53**, 153.
- (25) O. GERNGROSS et G. HERMANN. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **B 51**, 371.
- (26) A. FREYWISSLING. — *Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate*, 1938.

- (27) K. H. MEYER et W. LOTHMAR. — *Helv. Chem. Acta*, 1936, **19**, 68.
 (28) O. KRATKY et al. — Séries d'articles dans *Koll. Zeit.* de 1933 à 1938.
 (29) P. H. HERMANS. — *Physics and chemistry of cellulose fibers*, Elsevier pub. Co, Amsterdam, 1949.
 (30) A. FREYWISSLING. — *Protoplasma*, 1936, **25**, 261 ; 1936, **26**, 45 ; 1937, **27**, 372, 563.
 (31) A. FREYWISSLING et K. MUHLETHALER. — *Text. Res.*, 1947, **17**, 32.
 K. MUHLETHALER. — *Makrom. Chem.*, 1948, **2**, 143 ; *Biochem. Biophys. Acta*, 1949, **3**, 15.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES D'ÉTUDE ET RÉSULTATS

OBJET DE NOS RECHERCHES

Le but de ce travail était de rechercher une ou plusieurs méthodes capables de mettre en évidence les différences qui peuvent exister entre les structures micellaires, et supramicellaires de fibres naturelles et régénérées, et plus particulièrement entre celles de fibres artificielles d'origines diverses. Une telle étude suppose la détermination de la forme, de la taille et de la disposition relative des micelles, ainsi que l'évaluation des quantités relatives de matière « cristallisée » et « amorphe » présentes dans chaque type de fibre.

Pour approcher ce but, nous avons plus particulièrement étudié les produits obtenus en faisant subir aux fibres une hydrolyse ménagée en milieu acide, nous basant sur l'hypothèse de travail suivante. Les molécules situées dans les régions les moins organisées sont facilement atteintes par les réactifs, et leur coupure libre, au moins partiellement, des ensembles plus résistants à la pénétration de ces réactifs, grâce à leur plus grande compacité. En étudiant les produits résultant de l'attaque de plus en plus poussée d'une même fibre, on peut espérer pouvoir identifier ces ensembles et obtenir une représentation, au moins approximative, de la structure frangée propre à cette fibre.

CHAPITRE PREMIER

I. — LA RÉACTION D'HYDROLYSE

On sait, depuis les travaux de Payen, que l'hydrolyse de la cellulose par une solution acide conduit quantitativement à du glucose, au bout d'un temps suffisamment long. Dans la pratique, on obtient

le glucose accompagné de ses produits de décomposition si on opère sans précautions.

La réaction d'hydrolyse consiste en la rupture des liaisons — O — qui relient les motifs celloglucane, suivie de la fixation des éléments de l'eau sur les extrémités de chaîne créées. La molécule se fragmente en éléments de degré de polymérisation (D. P.) de plus en plus faible, jusqu'à donner naissance à des oses solubles. Le schéma de la réaction n'a pas encore été mis en évidence, mais on peut néanmoins affirmer que l'acide ou, plus exactement, les ions H_3O_+ libérés par la mise en solution de l'acide jouent le rôle de catalyseur.

La cellulose peut se dissoudre dans les acides minéraux forts en solution concentrée; la réaction d'hydrolyse est alors homogène. Freudenberg (1) a pu déterminer l'énergie d'activation de cette réaction, soit 29 800 c., valeur qui a été confirmée, aux erreurs expérimentales près, par d'autres auteurs, parmi lesquels on peut citer Schulz et Löhmann (2).

II. — ÉTUDES PAR HYDROLYSE POUSSÉE

Dans une première série d'expériences, nous avons essayé de déterminer les pourcentages de matière cristallisée et amorphe, par une méthode analogue dans son principe à celles de Nickerson et Habrie, et de Philipp, Nelson et Ziifle (3, 4). Ces méthodes reposent sur les hypothèses suivantes : les régions peu organisées sont poreuses et facilement pénétrées par les réactifs qui peuvent atteindre chaque molécule séparément. Les cristallites, au contraire, sont imperméables; cette dernière hypothèse résulte d'un travail déjà ancien de Katz (5) qui montrait que le gonflement de la cellulose par l'eau et certaines solutions ne modifie pas la maille cristalline. Si l'on met en présence un échantillon de cellulose et une solution acide, l'hydrolyse ne porte que sur les zones amorphes, et il semble que l'on puisse dire que, du moins en première approximation, dans le temps nécessaire à l'hydrolyse totale d'une molécule, c'est-à-dire à sa transformation en produits solubles, l'ensemble des zones amorphes sera solubilisé, et il ne restera que des cristallites isolés qui n'auront perdu, tout au plus, que leur couche externe de molécules.

Pour mettre en évidence cette solubilisation des zones amorphes, on peut, soit doser les sucres réducteurs formés à partir de la cellulose, soit déterminer la perte de poids des échantillons en fonction du temps.

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — Après divers essais, nous avons retenu les conditions suivantes : nous avons utilisé une solution

d'acide sulfurique à 10 o/o (environ 2 N) portée à 100° C, et des échantillons de fibres pesant 3 g. environ.

Les échantillons, de poids exactement connu, étaient placés dans des fioles coniques et portés quelque temps au bain-marie bouillant. On versait dans les fioles, sans les sortir du bain, 25 cm³ de la solution acide préalablement portée à 100°, quantité suffisante pour submerger les échantillons. Un dispositif de reflux était alors adapté sur chaque fiole. Le temps de réaction prévu atteint, le contenu des fioles était jeté sur un creuset filtrant en verre fritté n° 3 préalablement taré. Les résidus étaient aussitôt essorés à la trompe et lavés trois fois dans une quantité limitée d'eau distillée (20 cm³). Le filtrat, les eaux de lavage et celles provenant du rinçage de la fiole étaient conservés pour le dosage du glucose. Les résidus étaient traités par une solution ammoniacale environ 0,5 N et rincés, toujours sur filtre, à l'eau distillée avant d'être portés à l'étuve à 105° C.

La pesée des échantillons était faite de la façon suivante. Les fibres à étudier étaient abandonnées plusieurs heures dans la salle des balances pour qu'elles puissent se mettre en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère ambiante, et l'on pesait ensuite rapidement le nombre voulu d'échantillons, plus un par type de fibre. Ces échantillons supplémentaires étaient portés à l'étuve à 105° C où ils séjournaient au moins dix heures avant d'être pesés secs, après refroidissement dans un pèse-filtre taré placé dans un exsiccateur. Le taux de reprise observé sur ces témoins était appliqué à tous les échantillons du même type pour le calcul de leur poids réduit à l'état sec. Les résidus étaient tous pesés secs, sur filtre, après refroidissement dans un exsiccateur.

En rapportant la différence observée entre les poids « secs » d'un résidu et de l'échantillon correspondant, à ce dernier, on déterminait la perte de poids subie.

Le glucose était dosé selon la méthode de Beaudouin et Lewin (6) sur les filtrats neutralisés et refroidis aussitôt rassemblés. Le pourcentage de cellulose transformée en glucose était calculé en rapportant au poids de l'échantillon correspondant le poids de glucose trouvé, multiplié par le facteur 0,9, rapport des poids moléculaires du motif celloglucane à celui du glucose. A partir de chaque solution étaient effectués trois dosages consécutifs.

Nous avons également déterminé le pouvoir réducteur des résidus en mesurant leur « indice de cuivre » selon la méthode de Braidy (7), et la viscosité de leur solution dans la liqueur cupri-éthylènediaminée.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Nous avons conduit cette étude d'une façon complète sur trois échantillons de rayones désignés par les lettres A, B et C dont la description sera donnée au début du chapitre II, et partiellement sur un échantillon de coton blanchi à longues

fibres. Les résultats sont représentés par les courbes du diagramme 1. On peut constater les effets suivants.

La courbe représentant la quantité de glucose formé, ou plus exactement, le pouvoir réducteur du filtrat exprimé en poids de glucose,

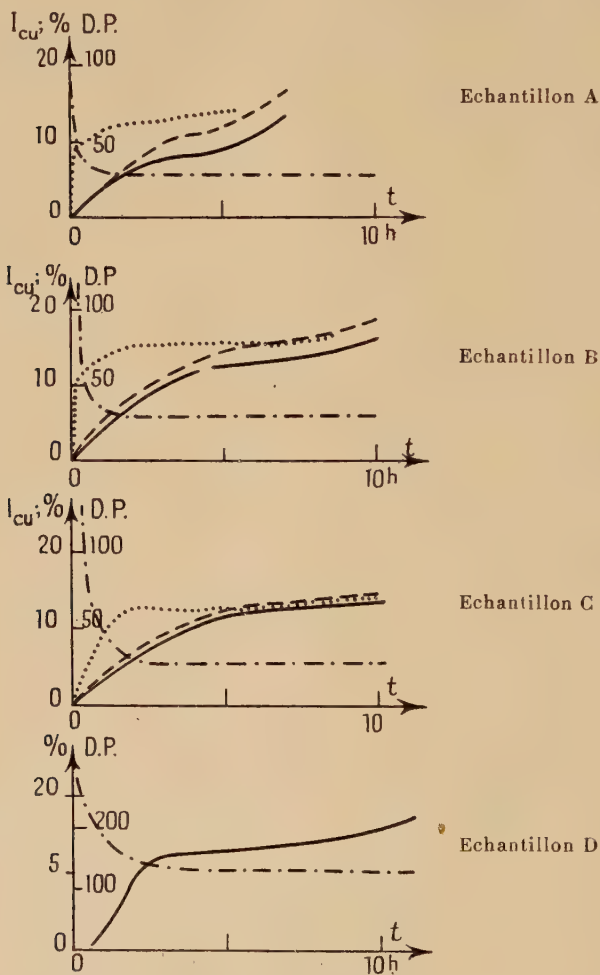


Fig. 1. — On a représenté en trait plein le pourcentage de glucose formé, en trait interrompu la perte de poids, en pointillé l'indice de cuivre des résidus et en trait alterné point-tiret le D. P. de ces résidus.

chaque polyose ayant le même pouvoir que le glucose, suit d'assez près celle représentant la perte de poids, en restant toujours en des-

sous. Ceci peut être interprété en supposant que l'hydrolyse conduit directement au glucose, ou que les polyoses solubles formés sont très rapidement hydrolysés dans les conditions de l'expérience, et que leur concentration reste assez faible. Nous n'avons pas tenu compte de l'augmentation de poids des résidus, due à la fixation des éléments de l'eau sur les extrémités de chaîne créées par chaque coupure ; cette augmentation serait d'au maximum 0,5 o/o pour les rayonnées, et inférieure à 0,1 o/o dans le cas du coton. Par ailleurs nous n'avons pas remarqué la formation de produits de décomposition du glucose.

La courbe représentant le D. P. des échantillons, déduit des mesures de viscosité, atteint rapidement un palier inférieur limite. Nous donnerons au chapitre suivant la loi qui relie le D. P. des échantillons à la viscosité de leurs solutions, mais on peut déjà dire que la constance de la viscosité indique la constance du D. P. des produits mis en solution.

La courbe représentant le pouvoir réducteur des résidus montre qu'à partir du moment où le D. P. a atteint sa limite, ce pouvoir varie peu.

Nota. — Le calcul d'erreur montre que les pourcentages de glucose sont entachés d'une erreur relative de 2 à 3 o/o. Les pertes de poids sont connues avec une erreur absolue maxima de 1 o/o. La viscosité spécifique, qui sert dans le calcul du D. P., est connue avec une erreur relative généralement inférieure à 1 o/o. L'erreur sur l'indice de cuivre est, en fait, inchiffrable, mais reste certainement inférieure à 5 o/o en valeur relative.

CONCLUSIONS DE CETTE SÉRIE D'ÉTUDES. — L'ensemble de ces résultats semble prouver qu'au cours de la dégradation on atteint une limite à partir de laquelle il ne reste que des amas de molécules isolés et difficilement hydrolysables, que l'on peut assimiler aux micelles débarrassées de leurs franges. Les produits obtenus sont pulvérulents ou même, dans le cas des rayonnées, conduisent à des plaquettes dures, d'aspect corné, après séchage. Il semble, de plus, que ces amas de molécules soient hydrolysés à partir de leur surface latérale, et non par leurs extrémités.

Ces premières conclusions sont en bon accord avec celles que Nickerson a tirées de ses propres travaux. Les valeurs du pourcentage de glucose formé sont aussi en bon accord avec celles publiées par cet auteur. Nous avons également retrouvé, sur certaines de nos courbes, le léger fléchissement que ce dernier attribue à l'attaque, un peu plus lente, d'une phase « mésomorphe », formant transition entre les cristallites et les zones les plus désordonnées.

Nous avons abandonné cette méthode d'étude ; en effet, l'étude approfondie de produits aussi dégradés nous auraient conduit trop loin ; surtout, une telle méthode mène directement au terme de la

réaction et ne permet pas de reconnaître les phases intermédiaires de la dégradation. Elle présente cependant l'intérêt de permettre l'isolement des cristallites. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait très important au chapitre III de cette étude.

Les valeurs trouvées pour le pourcentage de matière amorphe — c'est-à-dire le pourcentage de matière hydrolysée rapidement au début de la réaction — sont très inférieures à celles trouvées par d'autres méthodes qui ne détruisent pas les fibres. En fait, Nickerson ne prétend mesurer, par hydrolyse, que le pourcentage de matière directement accessible aux réactifs qu'il nomme justement « accessibilité ». Cependant, cette accessibilité devait être, pour cet auteur, une première approximation du pourcentage de matière amorphe contenue dans la fibre. D'autres mesures montrent que ce pourcentage est, en fait, de plusieurs fois supérieur à l'accessibilité mesurée.

CHAPITRE II

ÉTUDES PAR HYDROLYSE MÉNAGÉE

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Au cours de cette série d'expériences, nous avons toujours travaillé de façon à ce que les échantillons conservent une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être étudiés sous forme de fibres. Dans de telles conditions, la perte de poids est négligeable (inférieure à 0,2 o/o). Nous avons cependant poussé une fois l'hydrolyse jusqu'à obtenir un produit pulvérulent et atteindre une limite inférieure pour le D. P. ; nous n'avons toutefois pas noté, dans ce cas, la formation d'une quantité dosable de glucose, du moins tant que l'on ne prolonge pas l'expérience, une fois la limite de D. P. atteinte.

Pour la pesée des échantillons, et leur traitement après hydrolyse, nous avons opéré dans les mêmes conditions qu'au cours de nos expériences antérieures. La durée du séchage à l'étuve a cependant été réduite à 2 heures, car nous n'avions pas à redéterminer le poids des échantillons. Ces derniers, pesant à l'état sec 0,2 g. environ, étaient placés dans des tubes à essai de gros diamètre bouchés émeri, portant le rodage à leur surface externe, disposition qui facilite le rinçage. Ces tubes étaient plongés dans un thermostat dont les variations de température restent inférieures à 0°1 C, sauf pour les essais à 4° C, pour lesquels nous avons utilisé une armoire frigorifique dont la température reste constante à 0°2 près. La solution acide était toujours amenée à la température convenable avant d'être versée sur les échantillons.

NOMENCLATURE DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS. — Nous avons étudié sept échantillons de fibres régénérées selon le procédé à la viscose, désignés par les lettres de A à G.

A est une fibre courante, filée avec un étirage faible.

B est une fibre utilisée dans la fabrication des entoillages de pneumatiques, et a subi un fort étirage en filature.

C est une fibre expérimentale à étirage maximum.

D, E et F ont été filées à partir de la même solution de viscose, avec des étirages de plus en plus forts de D à F, mais dans des bains de filature différents.

G est une fibre expérimentale à étirage faible.

Ces fibres ont été désulfurées dans une solution diluée et bouillante de carbonate et de sulfite de sodium, puis rincées et lavées à l'extracteur à l'alcool et à l'eau pour les débarrasser des sels et des agents tensio-actifs introduits au cours des opérations industrielles.

Nous avons, en outre, étudié une fibre naturelle, qui est un linter blanchi, désigné par les lettres La.

Une certaine quantité de ce produit a été partiellement mercerisée par immersion dans une solution de soude à 13 o/o pendant 30 minutes à la température ambiante. L'alcali-cellulose obtenu a été lavé à l'eau distillée, tiède d'abord, froide ensuite jusqu'à non-alcalinité. Soit Lb cet échantillon.

Une autre quantité du même produit a été traitée par de la soude à 23 o/o pendant une heure, puis lavée dans les mêmes conditions que le produit précédent. Soit Lc cet échantillon dont l'étude aux rayons X montre qu'il est complètement mercerisé.

DÉTERMINATION DU DEGRÉ MOYEN DE POLYMERISATION. — L'interprétation des mesures de viscosité est généralement basée sur l'extrapolation de la formule que A. Einstein a établie en 1905, par un calcul d'hydrodynamique, pour relier la viscosité des suspensions diluées de particules sphériques à celle du solvant et à leur concentration. Le calcul complet conduit à la formule simple (8) :

$$(1) \quad \eta = \eta_0(1 + kv),$$

dans laquelle η est la viscosité de la dispersion étudiée, η_0 celle du liquide de dispersion, v le rapport du volume total des particules à celui de la dispersion, et k une constante à laquelle le calcul assigne la valeur 2,5. Si on pose :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

on peut écrire :

$$(2) \quad \eta_{sp} = k.v.$$

On constate expérimentalement que, si on cherche à appliquer cette

loi à des dispersions de particules non sphériques, on trouve pour k des valeurs très variables, toujours supérieures à 2,5.

A partir de 1930, H. Staudinger (9) essaya d'établir que, dans le cas des solutions diluées de composés à macromolécules linéaires, l'accroissement de la viscosité spécifique η_{sp} est dû à l'accroissement de la masse moléculaire, et lui est proportionnel. Ce fait est résumé par la formule :

$$(3) \quad \eta_{sp} = k \cdot P \cdot c,$$

dans laquelle k est une constante propre à chaque couple solvant/composé macromoléculaire, c la concentration pondérale de ce dernier, et P son degré de polymérisation. Il est à remarquer que, pour un même composé, k garde sensiblement la même valeur pour toute une catégorie de solvants.

La formule précédente, qui rendit de grands services au début de l'étude des macromolécules ne semble pas être aussi générale que le prétend Staudinger. Des études théoriques et expérimentales récentes montrent que, dans le cas général, on peut écrire :

$$(4) \quad \eta_{sp} = k \cdot P^n \cdot c,$$

expression dans laquelle l'exposant n , qui peut varier de 0 à 2, dépend de la forme des molécules en solution (10).

Dans la pratique, on détermine dans chaque cas une loi empirique en comparant les viscosités spécifiques, les pressions osmotiques, et un certain nombre d'autres propriétés de solutions dans lesquelles les molécules ont toutes un D. P. voisin d'une valeur moyenne donnée. Une loi établie dans de telles conditions n'est, en fait, applicable que dans la zone de D. P. dans laquelle elle a été établie.

Dans ce qui précède nous avons posé que la viscosité spécifique est proportionnelle à la concentration du soluté. En fait, une telle loi n'est valable que dans le cas de solutions très diluées.

La valeur de η_{sp} dépend du gradient de vitesse de la solution dans le tube viscosimétrique. En effet, il y a concurrence entre le mouvement brownien qui tend à désorienter les molécules, et l'effet de cisaillement entre les couches liquides qui tend à les orienter dans le sens du courant. On observe ainsi deux limites entre lesquelles peut varier la viscosité spécifique selon la valeur du gradient de vitesse (11). Pour des mesures correctes, ce dernier doit rester suffisamment faible pour que l'effet d'orientation dû au mouvement de la solution soit négligeable.

Quand on détermine le degré de polymérisation d'une substance qui contient des molécules de longueurs très variables, la valeur trouvée expérimentalement pour P est une moyenne qui est reliée à la

concentration pondérale c des molécules de D. P. P_i par la relation :

$$(5) \quad \bar{P} = \frac{[\sum c_i P_i^n]^{1/n}}{\sum c}$$

RÉALISATION PRATIQUE. — Nous avons utilisé comme solvant de la cellulose une solution de cupri-éthylènediamine. Ce solvant, étudié dès 1942 aux U. S. A. par Levy (12), est voisin de la solution cupri-ammoniacale qui était communément utilisée jusqu'à ces dernières années. Il présente sur cette dernière l'avantage d'avoir une composition bien définie et facilement reproductible; de plus, il est facile d'éviter la dégradation par l'oxygène de l'air de la cellulose dissoute. Pour préparer une telle solution, on part d'hydroxyde de cuivre sec, dont la teneur en cuivre est de 62,5 o/o au moins. Les impuretés sont constituées essentiellement par de l'eau résiduelle et des traces d'hydroxydes de métaux lourds insolubles dans l'amine. On fait réagir sur ce produit, mis en suspension dans une quantité limitée d'eau, l'amine en quantité stœchiométrique pour former le complexe $[C_2H_4(NH_2)_2, Cu(OH)_2]$. La solution obtenue est filtrée sur verre fritté pour retenir les produits insolubles, traces d'hydroxyde de fer et le léger excès de $Cu(OH)_2$ qu'on laisse dans la pratique pour être sûr que toute l'amine est bien combinée, et amenée à la dilution convenable par addition d'eau distillée. Pour éviter la dégradation oxydante de la cellulose par l'air on ajoute à cette solution 0,5 g. de sulfite de sodium anhydre; cette addition ne modifie pas la viscosité spécifique des solutions.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la mesure de la viscosité des solutions de cellulose en milieu cupri-aminé, et relier cette dernière au D. P. des échantillons (13). Nous avons utilisé, pour cette étude, la méthode recommandée par le laboratoire de recherches du Comptoir des Textiles artificiels.

Pour chaque détermination, nous avons dissous la totalité de l'échantillon, soit 0,2 g. environ, dans 50 cm³ de solvant. Les mesures ont été faites dans un tube Baumé-Vigneron placé dans une enceinte thermostatique dont la température était réglée à $20 \pm 0,1$ C. Nous n'avons pas eu à tenir compte de la différence de densité entre le solvant pur et les solutions de cellulose, cette différence étant inférieure aux erreurs expérimentales inhérentes à la méthode pycnométrique courante. Le diamètre du tube a été choisi de façon que l'écoulement du liquide contenu dans la boule, environ 2 cm³, dure environ 75 secondes dans le cas du solvant pur.

Dans tous nos tableaux de résultats, nous avons donné la valeur de la viscosité spécifique, ramenée à la concentration standard de 0,4 g. de cellulose pour 100 cm³ de solvant.

Pour relier la viscosité spécifique au D. P. des échantillons, nous

avons utilisé la formule établie par Govaerts et Smets (14). Cette formule, dérivée de celle de Staudinger, contient des termes correctifs destinés à compenser les erreurs introduites par la non-proportionalité de la viscosité spécifique et de la concentration, quand les solutions ne sont pas très diluées. La figure 2 montre comment varie le D. P. en fonction de η_{sp} , d'après la loi de Staudinger (a), d'après une loi proposée par G. V. Schulz (15) (b), et d'après la relation de Govaerts (c), dans lesquelles $k=7,5 \cdot 10^{-4}$.

$$(6) \quad P = \frac{\eta_{sp}}{c[1 + 0,27\eta_{sp}]k} \text{ (Schulz).}$$

$$(7) \quad P = \frac{\eta_{sp}}{c \left[1 + \frac{\eta_{sp}}{4} - \frac{(\eta_{sp})^2}{150} \right] k} \text{ (Govaerts et Smets).}$$

Ces trois courbes ont été tracées en supposant une concentration de 4 o/o. On constate que ces trois relations sont équivalentes tant

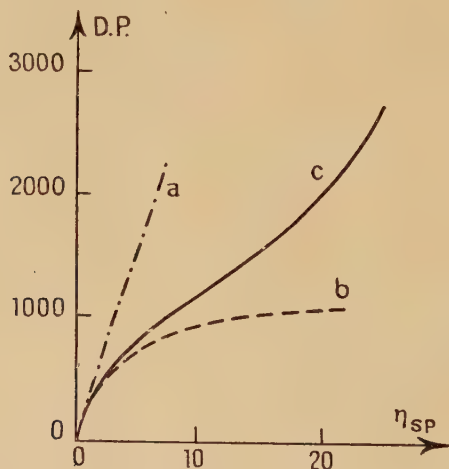
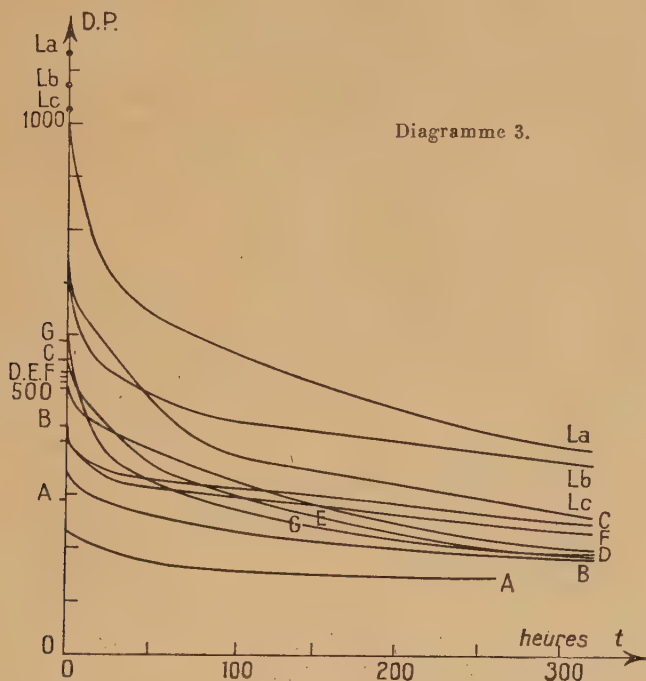


Fig. 2.

que la dilution est telle que la viscosité spécifique reste inférieure à 0,1. L'expérience montre que les valeurs trouvées pour le D. P. sont sensiblement indépendantes de la concentration tant que η_{sp} ne dépasse pas 3 dans le cas de la formule de Schulz, et 8 ou 9 dans le cas de la relation (7).

Compte tenu de toutes les causes d'erreurs, les valeurs obtenues pour le D. P. sont, dans ces conditions, reproductibles avec une marge d'erreur inférieure à 2 o/o.

VARIATION DU D. P. MOYEN AU COURS DE L'HYDROLYSE. — Nous avons étudié la variation de D. P. que subissent les échantillons précédemment définis quand on les met en présence de solutions d'acide chlorhydrique 2 N, aux températures de 4° et 15° C. Nous avons choisi des températures relativement basses pour ralentir la réaction et en reconnaître les phases successives sans avoir à réduire la concentra-



tion de la solution acide à des valeurs trop faibles et difficilement reproductibles. De plus, le processus de la réaction pouvant être différent à des températures différentes, il sera intéressant de comparer les résultats obtenus à haute et à basse température.

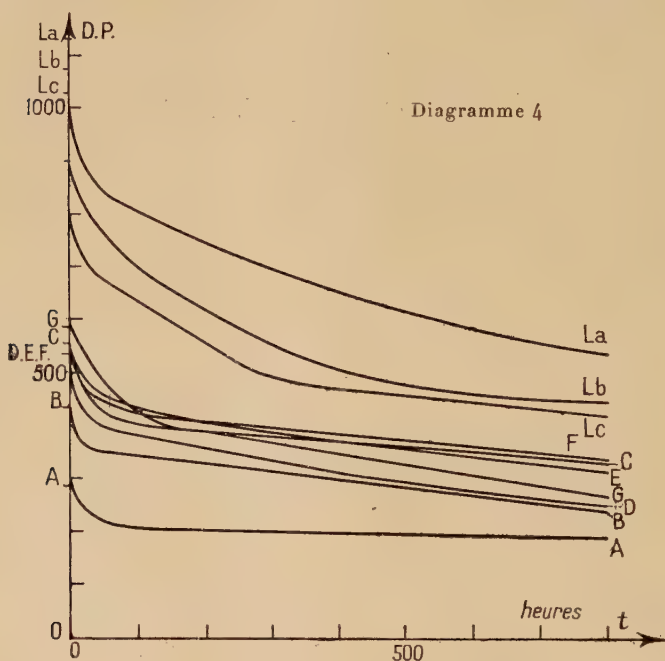
Les résultats expérimentaux sont représentés sur les diagrammes 3 et 4, dont l'examen permet de faire les constatations suivantes :

a) Les échantillons de cellulose naturelle sont d'autant plus vite dégradés que la mercerisation a été plus complète.

b) Les courbes relatives aux rayonnées présentent deux portions correspondant, la première à une attaque initiale, parfois très rapide (ex. : C et F), suivie d'une réaction plus lente représentée par la

seconde partie de la courbe presque rectiligne et peu inclinée par rapport à l'axe des abscisses.

c) Les courbes obtenues par attaque à 15° C, auxquelles correspond une dégradation plus profonde, présentent, de plus, les particularités suivantes : la courbe de l'échantillon Lb se rapproche de celle de La et tend à lui être asymptote. Par contre, la courbe Lc se rapproche beaucoup des courbes relatives aux rayonnées qui, par ailleurs, se groupent dans un faisceau assez étroit dans leur portion rectiligne.



Ceci semble indiquer que la mercerisation n'a porté, dans le cas de l'échantillon Lb, que sur des régions relativement peu organisées, laissant intacte la structure micellaire primitive. Par contre, une mercerisation totale semble effacer la structure primitive et la remplacer par une ordonnance nouvelle, voisine de celle des fibres régénérées.

Au cours de cette étude, nous avons fixé arbitrairement la température et la concentration de la solution hydrolysante. Les études suivantes vont nous permettre de préciser l'influence de chacun de ces facteurs, pris séparément.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — Si les considérations exposées au début du chapitre premier de cet exposé représentent la réalité, la

forme des courbes d'hydrolyse doit rester la même quand on fait varier la concentration des ions H_3O^+ , ou la nature de l'anion, et ceci tant que la concentration reste assez faible pour que le gonflement n'entraîne pas de modifications structurales, ou même un début de dispersion de la cellulose.

Nous avons travaillé avec l'échantillon La qui présente une courbe

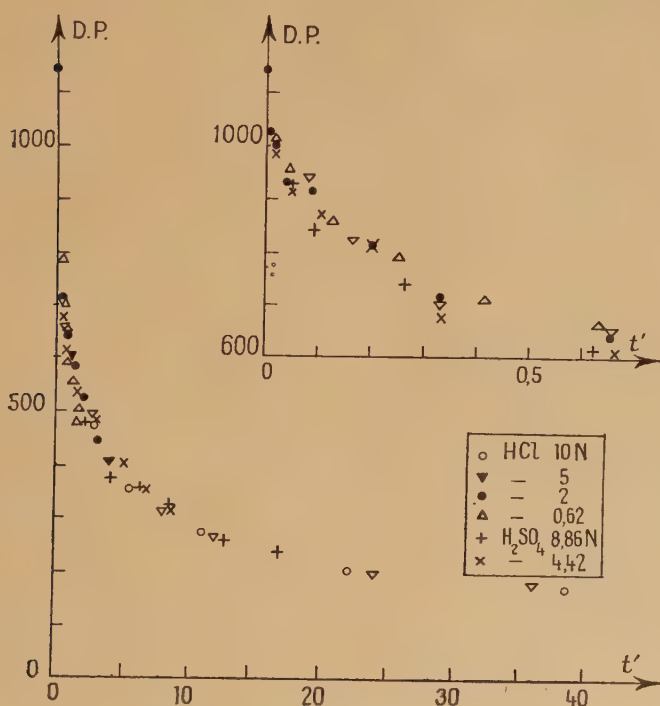


Diagramme 5. — En médaillon sont représentés les résultats obtenus avec $t' < 0,7$

de D. P. régulière et étendue, et utilisé des solutions d'acide chlorhydrique 0,62, 2, 5 et 10 N, et sulfurique 4,2 et 8,86 N. Les résultats expérimentaux sont représentés sur le diagramme 5. L'examen de ces résultats permet de constater qu'on peut placer tous les points sur une même courbe, en faisant intervenir des constantes de vitesse qui ne dépendent que des caractéristiques des solutions utilisées, et dont on peut déterminer empiriquement la valeur relative si on choisit l'une d'entre elles pour unité. Ces constantes α sont données au tableau I, où celle relative à la solution de HCl 2 N est prise pour unité. Dans la deuxième ligne du tableau est indiqué le rapport

entre les temps réels de réaction, évalués en heures, et le temps fictif porté en abscisses sur le diagramme 5.

TABLEAU I

	HCl				H ₂ SO ₄	
Normalité	10	5	2	0,62	8,86	4,42
α t/t'	396 0,182	12 6	1 72	0,125 576	6,3 11,4	0,98 73,5

Nous n'avons pu trouver aucune loi simple pour relier ces constantes à la concentration ou à l'activité des ions présents dans la solution. Cependant, la constante α est, à concentration ou à activité égales, plus grande pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide sulfurique. D'autres expériences dont nous ne donnerons pas le détail ici, nous ont montré que cette constante a une valeur encore plus faible dans le cas de l'acide phosphorique. Ceci conduit à penser que des phénomènes d'osmose se produisent à la surface des fibres et contribuent beaucoup à compliquer l'étude cinétique de la dégradation. Les anions pénétreraient plus ou moins dans la fibre, suivant leur diamètre; cette pénétration modifierait les équilibres de membrane et le gonflement.

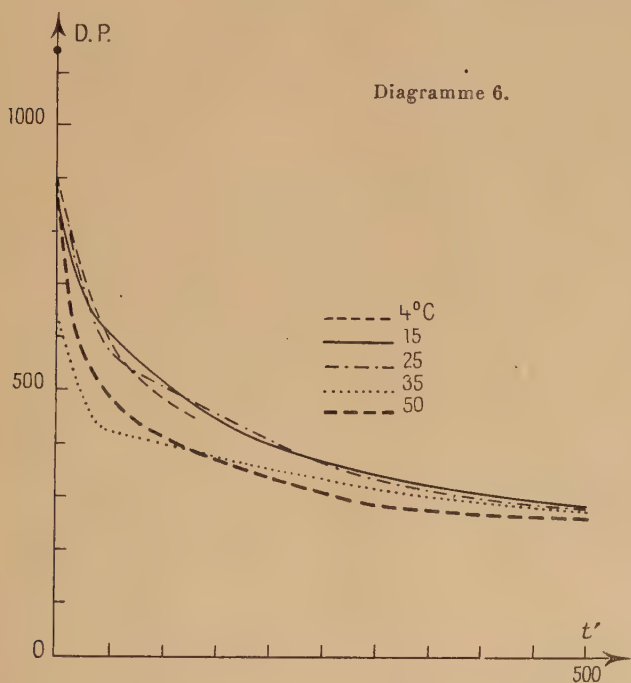
Cependant, la congruence des courbes de D. P. obtenues semble confirmer notre hypothèse, et nous permet de supposer qu'il en sera de même à toutes les températures, et avec toutes les solutions d'acides minéraux forts, compte non tenu du pouvoir oxydant de certains anions, et tant que le gonflement n'est pas trop intense, c'est-à-dire tant qu'il ne se produit pas de gélatinisation de la cellulose, ou de complexe acide-cellulose dont l'effet sur la structure est le même que celui d'une mercerisation.

On remarque qu'avec la solution de HCl 10 N, on atteint une limite inférieure pour le D. P. La valeur de cette limite est très voisine de celle trouvée pour le coton normal par hydrolyse à 100°. Le produit obtenu a le même aspect pulvérulent que celui obtenu au cours des expériences décrites au cours du chapitre premier. C'est là le seul cas où nous ayons poussé la dégradation à un degré tel au cours de cette série d'essais.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Nous avons suivi la marche de la réaction à 4° et 15° C pour toutes les fibres, et, de plus, nous avons établi les courbes de variation du D. P. à 25°, 35° et 50° pour l'échan-

tillon La, et à 25° et 50° C pour l'échantillon D. Tous ces essais ont été faits en utilisant la solution de HCl 2 N. Les résultats relatifs à ces deux fibres sont représentés sur les diagrammes 6 et 7.

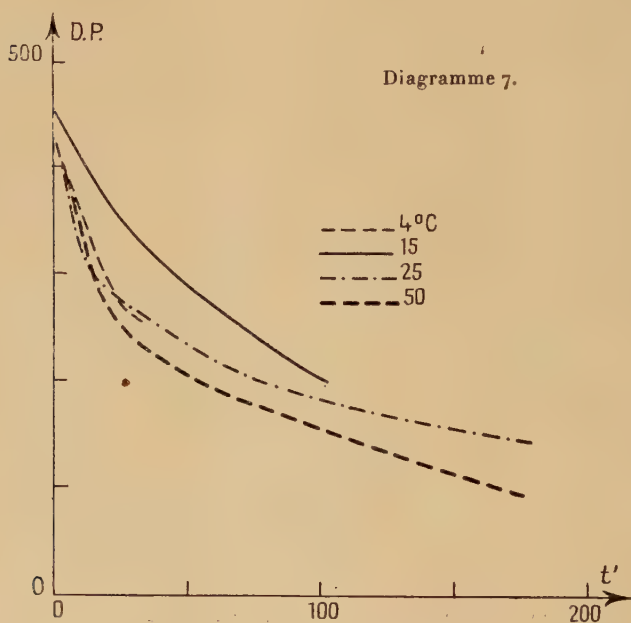
Nous avons calculé le rapport des vitesses de réaction aux différentes températures à partir de l'énergie d'activation mesurée dans le cas de la réaction homogène. L'échelle des temps fictifs t' coïncide avec les temps réels pour la réaction à 4°, évalués en jours. Cet usage de l'énergie d'activation déterminée dans le cas de la réaction homo-



gène répond aux considérations suivantes. Plusieurs auteurs, en particulier Eisenhut et Schwartz (16) et Pacsu (17), ont calculé une énergie d'activation pour la réaction hétérogène et ont trouvé des valeurs encadrant celle de Freudenberg (1). Les courbes de D. P. déterminées par ces auteurs peuvent être amenées à coïncider approximativement, mais correspondent à des températures trop voisines. Si on fait varier la température entre des limites assez larges, on constate que les courbes obtenues ne peuvent plus être amenées à coïncider, et qu'elles se superposent dans un ordre quelconque qui diffère selon les échantillons. Un tel effet ne permet pas d'invoquer la présence de plusieurs

réactions simultanées, qui auraient chacune une énergie d'activation différente; on peut aussi comparer les comportements des rayones D, E et F qui ont la même composition chimique, ou, si l'on préfère, ont été filées à partir de la même solution de viscose.

Nous devons conclure que la structure a une influence sur la marche de la réaction d'hydrolyse hétérogène, et que cette influence dépend de la température.



CONCLUSIONS. — Au cours de ce chapitre nous avons pu montrer que l'allure de la réaction de dégradation hétérogène de la cellulose dépend de la structure de cette dernière. Nos hypothèses de travail étant vérifiées, nous pouvons passer à une étude plus approfondie des produits de dégradation, étude dont le but est l'identification des périodes existant dans la structure des fibres.

Cependant, nous devons encore vérifier que l'hydrolyse n'introduit pas de modifications fondamentales dans la structure des fibres. Les expériences décrites au chapitre III sont consacrées à cette vérification.

CHAPITRE III

MODIFICATIONS STRUCTURALES INTRODUITES PAR L'HYDROLYSE

Divers auteurs ont soutenu qu'au cours de l'hydrolyse se produit une recristallisation des domaines amorphes de la cellulose (18). Cependant, les essais invoqués pour montrer cet effet ne permettaient pas de chiffrer cette recristallisation. Surtout, ils n'étaient pas convaincants, car, au cours de la préparation des échantillons, une partie de la cellulose se dissolvait sous la forme d'oses solubles. Enfin, aucune hypothèse n'était faite pour tenter d'interpréter cette recristallisation.

Pour étudier les modifications structurales introduites par l'hydrolyse, nous avons utilisé trois méthodes d'étude différentes, qui permettent chacune de se faire une idée du degré d'organisation des molécules dans les fibres.

L'étude à l'aide des rayons X conduit à la détermination du pourcentage de matière organisée présente dans chaque fibre, et, dans une certaine mesure, permet de reconnaître les modifications apportées au réseau cristallin par l'hydrolyse.

Les mesures de la densité des fibres, d'une part, de la sorption de vapeur d'eau, d'autre part, conduisent à des résultats intéressants, mais dont l'interprétation est plus difficile. La comparaison des trois séries de résultats nous permettra de préciser, dans une certaine mesure, le mode de réorganisation des molécules au cours de l'hydrolyse.

I. — SORPTION DE VAPEUR D'EAU

Généralités. — On sait depuis longtemps que la cellulose est une substance assez fortement hygroscopique, qui peut retenir, dans les conditions atmosphériques courantes, de 6 à 15 o/o de son poids d'eau, selon son origine et les traitements subis.

L'étude de cette hydratation, à laquelle Urquhart et ses collaborateurs ont attaché leur nom (19), montre qu'il s'établit un équilibre hygrométrique entre la cellulose et l'atmosphère. Si on laisse un échantillon, préalablement séché, se mettre en équilibre successivement avec des atmosphères de taux hygrométriques connus, et constamment croissants, on peut tracer la courbe donnant le pourcentage

d'eau fixée en fonction du taux hygrométrique, ou « humidité relative ». Cependant, si on opère en utilisant des atmosphères de taux hygrométriques décroissants, la courbe obtenue est différente de celle déterminée précédemment (fig. 8). La désorption présente un retard sur la sorption. Cette hystérésis peut être expliquée à partir de la théorie des gels (20).

Plusieurs auteurs ont essayé d'interpréter la forme de ces courbes. Certains voient dans cette sorption un phénomène d'adsorption et tentent de définir pour la cellulose une « surface interne ». D'autres supposent que les molécules d'eau sont fixées sur les — OH des molécules appartenant aux zones « amorphes », et sur ceux qui tapisseraient

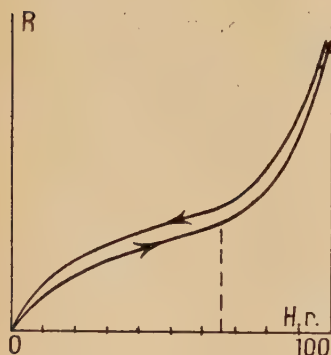


Fig. 8.

la « surface externe » des cristallites (21). Ces hypothèses semblent être un retour aux modèles structuraux de Seifriz ou de Herzog (22, 23). D'autres ne considèrent que la nature chimique de la cellulose, et supposent que l'énergie de liaison des groupes — OH avec les molécules d'eau ne dépend que de la nature de ceux-ci (24). La formation possible de plusieurs hydrates coexistant avec l'eau fixée par simple condensation capillaire a aussi été envisagée (25). Enfin, on a pu montrer une analogie entre les systèmes cellulose-eau et acide sulfu-

rique-eau et interpréter l'hydratation de la cellulose à partir des lois des solutions (26).

On désigne sous le nom de « taux normal de reprise », le poids d'eau fixée par 100 g. de cellulose sèche, placée dans une atmosphère conditionnée standard, à 20° C et 65 o/o d'humidité relative. Le taux de reprise correspond toujours à l'équilibre de sorption.

Il est, en fait, pratiquement impossible de dessécher à fond des fibres sans altérer leur structure, et nous nous sommes contentés de les laisser pendant une dizaine d'heures dans l'étuve à 105° C. Des travaux précis (27) ont montré que, dans ces conditions, il subsiste 0,4 à 0,5 o/o d'eau dans les fibres. Nous n'avons, dans ce qui suit, pas tenu compte de cette humidité résiduelle.

Résultats. — Nous avons déterminé le taux de reprise de tous nos échantillons, fibre G exceptée. De plus nous avons étudié la variation du taux de reprise quand on s'adresse à des produits de plus en plus dégradés. Les résultats sont représentés sur le diagramme 9. Les valeurs du temps relatif t' sont les mêmes que celles qui figurent aux figures 6 et 7.

Les fibres hydrolysées par la solution de $\text{HCl } 2\text{N}$ à 25°C ont été séchées à l'étuve à 105°C avant d'être étudiées; nous avons séché une première fois nos échantillons normaux dans les mêmes conditions pour que les résultats soit comparables. Dans la tableau II, nous avons fait figurer les valeurs du taux de reprise obtenues avant et après un tel traitement, soit respectivement R_1 et R_2 . On constate que ce mode de séchage réduit notablement la valeur de R . Nous reviendrons sur cet effet au cours de la discussion de l'ensemble des essais décrits au cours de ce chapitre. Nous avons vérifié qu'un étuvage ultérieur ne modifie plus la valeur de R .

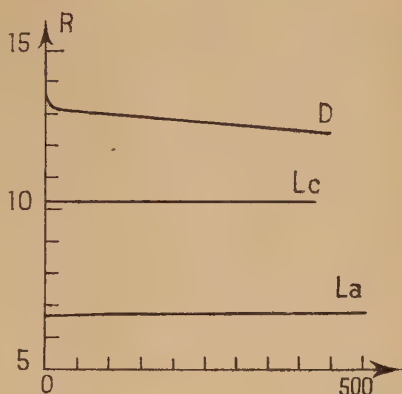


Diagramme 9.

TABLEAU II

Ech.	A	B	C	D	E	F	La	Lb	Lc
R_1	13,5	13,9	12,5	14,9	15,2	12,4	7,1		
R_2	12,6	12,9	11,4	14,0	14,2	11,3	7,0	8,2	10,5

Nota : Chaque détermination a été faite sur 1 g. de matière, et comporte 4 pesées, faites chacune à 0,2 mg. près. Le taux de reprise calculé est connu à $\pm 0,1$ o/o en valeur absolue, soit avec une erreur relative de environ 1 o/o.

II. — DENSITÉ

Généralités. — Le concept de densité, tel qu'il est généralement défini, n'est valable que si le corps étudié est insoluble, chimiquement inerte, et parfaitement imperméable au fluide densimétrique utilisé.

Nous savons que les fibres de cellulose naturelle possèdent plusieurs systèmes de capillaires qui parcourent leur masse. Elles sont parcourues de bout en bout par un canalicule, le lumen, qui, dans le cas des

fibres de coton, est en communication avec l'atmosphère par l'une de ses extrémités. De plus, les systèmes de canaux submicroscopiques décrits par FreyWissling (27) sont vraisemblablement en communication avec l'extérieur. La structure des fibres artificielles diffère de celle des fibres naturelles, et se rattache à celle des gels. De plus, les fils obtenus à partir de la solution de viscose présentent des particularités qui compliquent leur étude. Tout d'abord, au cours de la filature, des dégagements gazeux peuvent se produire au sein de la fibre, qui créent des bulles et des canalicules fermés, facilement visibles au microscope quand on examine les fibres baignées dans un liquide de même indice de réfraction. D'autre part, on peut distinguer dans la fibre deux parties, en allant de l'extérieur vers le centre. La couche l'extérieure, ou « peau » se distingue de la couche interne, parfois appelée « moelle », par plusieurs de ces propriétés physiques et ses propriétés tinctoriales, ce qui laisse supposer que ces deux couches ont une structure différente.

Si on veut déterminer la densité d'une fibre, en laissant au mot densité son sens courant, nous devons choisir un fluide densimétrique qui ne la pénètre pas, mais soit cependant capable de remplir le lumen des fibres naturelles. Plusieurs fluides ont été proposés pour ces mesures.

Divers auteurs ont proposé d'utiliser l'eau, car c'est un des liquides qui « mouille » le mieux la cellulose. Cependant, les valeurs trouvées pour la densité sont supérieures à celle de la cellulose cristallisée, calculée à partir des paramètres de la maille de cette dernière. On s'attendrait à l'effet inverse, car il n'y a aucune raison de supposer la densité des zones formées par les franges des micelles supérieure à celle des domaines organisés. Des mesures précises (28) ont montré que la densité des fibres dans l'eau croît avec le temps jusqu'à atteindre une valeur limite après plusieurs heures. Les travaux de Champetier (29) ont montré que, dans ces conditions, il se forme des hydrates de cellulose stables, et que, vraisemblablement, l'eau pénètre à l'intérieur du réseau cristallin, amenant une légère variation des paramètres de la maille qui a été mise en évidence par Legrand (30).

Davidson (31) a essayé de déterminer la densité des fibres dans l'hélium. Il est fort vraisemblable que ce gaz pénètre dans les systèmes de canaux décrits par FreyWissling ; la densité mesurée n'est donc pas la valeur cherchée.

Si on utilise des liquides organiques non polaires, tels que le benzène, le toluène, ou le tétrachlorure de carbone, on constate que la valeur trouvée est en bon accord avec celle qui peut être déterminée à partir de la mesure de la section des fibres. Les valeurs trouvées à l'aide de chacun de ces liquides sont pratiquement identiques pour un même échantillon. On peut penser que ces liquides ne pénètrent

pas dans le corps de la fibre, et que la mesure faite est bien celle de la densité de la fibre, au sens macroscopique de ce mot.

Conditions expérimentales et résultats. — Nous avons fait nos mesures en utilisant la méthode par flottation préconisée par P. H. Hermans. Les fibres sont séchées dans l'appareil même qui servira à faire la détermination ; l'appareil est ensuite mis sous vide et on scèle soigneusement l'élément du dispositif qui contient les fibres en suspension dans du tétrachlorure de carbone rigoureusement pur et sec. Cet élément est plongé dans un thermostat dont on fait varier la température par paliers. On note la température pour laquelle la densité des fibres et du liquide s'égalisent. Connaissant la densité de ce dernier en fonction de la température et le coefficient cubique de dilatation de la cellulose, on calcule aisément la densité à 20° de la fibre étudiée. Le détail de la méthode, qui est assez longue et délicate, est donné par son auteur dans une de ces publications (28).

Les résultats expérimentaux sont contenus dans le tableau IX. Les échantillons utilisés ont été pris sur les produits ayant servi à la détermination du taux de reprise, ceci pour assurer l'identité des échantillons étudiés. Tous ces échantillons avaient été précédemment séchés à l'étuve à 105° ; la méthode comprend en outre un séchage aux environs de 100° C dans un courant d'air sec.

Tous les échantillons ont été préparés par hydrolyse par HCl 2N. D' et D'' ont été obtenus par attaque à 25° C pendant respectivement 3 heures et 6 jours ; Lah' et Lah'' dans les mêmes conditions par attaque pendant respectivement 2 et 10 jours. Lch a été préparé par attaque à 15° C pendant 3 jours.

TABLEAU III

Ech.	A	B	D	E	F	La	Lc
<i>d</i>	1,513	1,516	1,511	1,510	1,527	1,540	1,514
Ech.	D'	D''	Lah'	Lah''	Lch		
<i>d</i>	1,513	1,518	1,542	1,546	1,527		

Nota. — L'expérience montre que les résultats sont reproductibles avec une erreur maxima de plus ou moins une unité de la troisième décimale.

III. — ETUDE AUX RAYONS X

Généralités. — On sait depuis une trentaine d'années que les fibres cellulosiques donnent avec les rayons X des diagrammes du type « diagramme de fibre ». Leur étude a permis de distinguer plusieurs variétés allotropiques de cellulose et de calculer les paramètres du réseau correspondant à chacune de ces variétés. Nous reproduisons figure 10, les diagrammes schématisés correspondant aux variétés

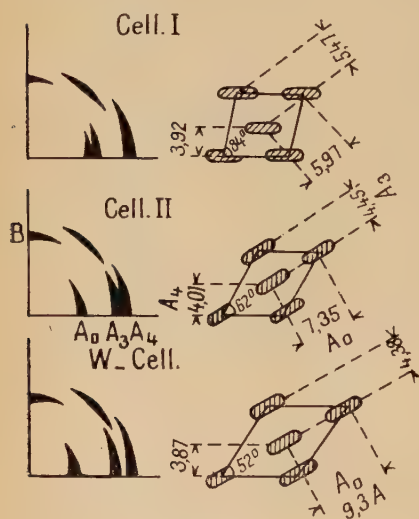


Fig. 10.

que nous rencontrerons au cours de cette étude. En regard de chacun d'eux, nous donnons la projection de la maille sur le plan des axes a et c ; l'axe b , parallèle aux molécules, conserve toujours la valeur de 10,3 Å.

La variété I est celle que l'on trouve dans toutes les celluloses naturelles, sauf dans celle qui est retirée d'une algue, l'*Halicystis*. La variété II est celle que l'on trouve dans toutes les celluloses régénérées, les produits naturels mercerisés, et l'*Halicystis*.

Si on lave avec précautions une alcali-cellulose préparée dans des conditions assez particulières, on peut obtenir un hydrate de cellulose à maille

très lâche, instable, qui a été découvert par Sakurada et Hutino (32). La maille de cet hydrate, auquel Sakurada a donné le nom de « wasser-cellulose », contiendrait 6 molécules d'eau, ce qui correspond à $3/2$ H_2O par motif celloglucane. Ce produit se transforme spontanément en cellulose II par séchage, et sous l'action de la chaleur.

Dans la figure 10 nous avons schématisé les molécules de cellulose, qui sont vues par la tranche, pour montrer l'orientation des anneaux celloglucane dans la maille cristalline.

Détermination quantitative de la cristallinité. — Nous avons évalué la cristallinité de nos échantillons suivant la méthode mise au

point par P. H. Hermans et A. Weidinger. La description de l'appareillage et du détail de cette méthode a été l'objet de plusieurs publications (33). L'étude photométrique des clichés est faite par comparaison, ce qui permet de mesurer des intensités des réflexions.

Une de ces courbes photométriques est reproduite figure 11. Les points extrêmes correspondent à des valeurs de l'angle 2θ respectivement de 10 et 41° sex. L'élément de courbe situé à gauche de ce relevé représente deux des interférences d'une substance minérale de comparaison qui est irradiée par le même pinceau de rayons X, et dont la hauteur sert à évaluer l'énergie totale du rayonnement incident.

La courbe en tirets sépare sur le diagramme les intensités diffractées par les cristallites de celles diffusées par les zones « amorphes » et l'air. La surface hachurée comprise entre ce tracé et l'élément de

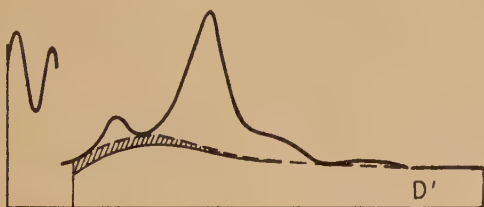


Fig. 11.

courbe en trait plein représente l'intensité diffusée par l'air. On détermine par pesée la surface du diagramme correspondant à l'énergie diffractée par les zones ordonnées. Soit I_{cr} cette surface, exprimée en une unité arbitraire, fixée une fois pour toutes. La hauteur maxima de la surface représentant l'intensité diffusée par les zones amorphes, corrigée pour l'effet Compton et le rayonnement incohérent, est désignée par A_m , et est proportionnelle à l'intensité totale diffusée par ces zones.

Si on porte sur un diagramme les valeurs de A_m en fonction de I_{cr} , les points obtenus se placent sensiblement sur une droite, et on peut tracer un nomogramme comme celui de la figure 12. Les valeurs portées sur l'échelle indiquent les pourcentages de matière cristallisée contenue dans les échantillons étudiés.

On constate que l'hydrolyse provoque une nette recristallisation des fibres de cellulose régénérée ou mercerisée.

Pour essayer de préciser le mécanisme de cette recristallisation, nous avons étudié les réflexions équatoriales du second ordre.

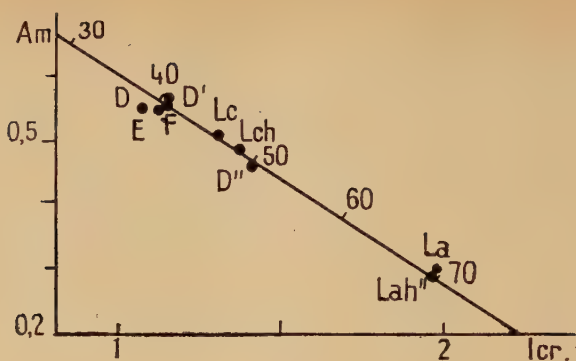


Fig. 12.

Etude des réflexions du second ordre. — Pour obtenir un diagramme net des réflexions du second ordre, nous avons utilisé une chambre de Guinier. Les échantillons D et D'' ont été exposés au même rayonnement. Le dépouillement du cliché conduit aux courbes photométriques de la figure 13. Si on compare les intensités des pics



Fig. 13 A.

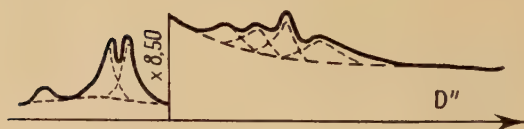


Fig. 13 B.

des deux diagrammes, après certaines corrections nécessitées par le fait que ni les quantités de matière irradiée ni les intensités incidentes ne sont identiques, on constate que l'intensité du pic A_0 est multipliée par 1,45 quand on passe de l'échantillon D à D''. L'ensemble des deux pics A_3 et A_4 , de même que les réflexions $20\bar{2}$ et 004 qui leur correspondent dans le spectre du second ordre, ont leurs intensités multipliées par 1,30. Les intensités des réflexions 301 et 313 ne sont multipliées que par 1,15. De plus, la largeur, mesurée à mi-hau-

teur, des pics du diagramme de D'' est inférieure de 15 à 20 o/o à celle des maxima correspondants du diagramme de D .

Les conclusions que l'on peut tirer de cette étude seront exposées et discutées au cours des paragraphes suivants.

IV. — DISCUSSION DE L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS

Nous devons tout d'abord noter le comportement très différent qui distingue les fibres natives des fibres mercerisées et régénérées. La cristallinité des premières ne subit pas de variation; leur taux de reprise varie très peu; cependant leur densité croît faiblement. Les fibres mercerisées et les fibres régénérées, au contraire, sont le siège de réorganisations, qui se traduisent par des variations notables de leurs propriétés; toutefois, le taux de reprise des fibres mercerisées ne varie sensiblement pas. Nous étudierons séparément ces deux groupes de produits.

Les théories dites « de la structure continue », complétées par les hypothèses de Frey-Wissling, sont celles qui rendent le mieux compte des propriétés des fibres natives. Etant donné un tel modèle structural, nous pouvons prévoir quelle sera l'action de l'hydrolyse sur l'ordonnance des molécules composant ces fibres. Nous avons supposé que l'attaque porte sur les zones où la structure est la moins compacte. Si, dans ces zones, les molécules sont cependant suffisamment serrées, les éléments de chaîne libérés n'auront pas la possibilité de se déplacer et de se réorganiser. Tout au plus, la coupure d'une partie des franges des micelles pourra s'accompagner d'un rapprochement de certains groupes de microfibrilles, et, par suite, d'un espacement de certains autres, ce qui aurait pour effet d'élargir des canalicules et de permettre la pénétration d'une petite quantité de liquide densimétrique à l'intérieur de la fibre. On sait d'ailleurs qu'une faible quantité de tétrachlorure de carbone (de l'ordre de 0,5 à 1) est capable de pénétrer, bien que très lentement, à l'intérieur des fibres quand on immerge celles-ci après dégazage et ébullition dans ce liquide (28, 34). Cependant, il semble certain que cette pénétration n'affecte en rien l'intérieur des micelles.

Ces études prouvent que l'hydrolyse n'introduit que peu de modifications dans l'organisation interne des fibres de coton natif, et que ces modifications ne portent pas sur la structure micellaire de ces fibres.

Les essais décrits au chapitre II nous ont conduit à reconnaître que les fibres mercerisées et régénérées ont des structures micellaires voisines. Les essais décrits dans ce chapitre nous permettent de préciser cette parenté.

Au cours de l'hydrolyse, la cristallinité croît et tend vers la valeur

de 50 o/o. De nombreuses expériences dues à P. H. Hermans montrent que d'autres traitements conduisent à cette valeur, qui semble être la limite supérieure que puisse atteindre la cristallinité de ces fibres, tant qu'il n'y a pas perte de matière au cours du traitement. Le taux de reprise des fibres régénérées décroît et semble pouvoir rejoindre celui des fibres mercerisées. L'augmentation de densité serait due au fait que la recristallisation conduit à un type d'organisation plus compact des molécules. Cet effet s'ajouterait à celui décrit pour les fibres natives, dans le cas des produits mercerisés qui accusent une augmentation de densité relativement importante par rapport aux autres échantillons.

V. — ÉTUDE DES PRODUITS DE L'HYDROLYSE POUSSÉE

Récemment, Rånby et Ribi (35) ont montré que, par hydrolyse à l'ébullition, par l'acide sulfurique, 2,5 N, le coton se désagrége en une poudre qui, sous certaines conditions, peut se peptiser pour donner un sol fortement hydrophobe. L'étude au microscope électronique des particules dispersées a montré que ces dernières ont la forme de bâtonnets de 500 à 600 Å de long et de 50 à 100 Å de diamètre. Ces dimensions sont très voisines de celles que Hengstenberg et Mark (37) avaient attribuées au cristallite, par étude aux rayons X. Cette longueur correspond à un D. P. de 100 à 120 unités. Rånby et Ribi ont également préparé des sols à partir de coton mercerisé. Nous avons pu obtenir une petite quantité de chacune de ces deux poudres, préparées respectivement à partir de coton natif et mercerisé, et désignées par L₁ et L₃.

D'autre part, nous avons attaqué les échantillons Lb, Lc, et F par une solution 10N d'acide chlorhydrique, à 15° C, pendant 3 jours, et la fibre B pendant 40 heures dans les mêmes conditions. Les caractéristiques de ces produits sont rassemblées au tableau IV où nous

TABLEAU IV

Ech.	H ₂ SO ₄ 2,5N 100° C			HCl 10N 15° C					H ₂ SO ₄ 2N 100° C	
	L ₁	L ₃	R	L _a	L _b	L _c	B'	F	B	F
D. P.	129	75		125	130	78	70	72	23	22
Reprise			10,5	6,8	8,3	10,2	10,3	10,5	10,4	10,4
Crist. o/o. . . .	70	63	63	70			58	53		
Perte poids o/o.			18						13	13

avons fait figurer les valeurs que nous avons obtenues au cours d'essais antérieurs, et, à titre de comparaison, les valeurs relatives à une rayonne que nous désignerons par R, publiées par Hermans et Weidinger (36).

CHAPITRE IV

VI. — CONCLUSIONS

On constate que la cristallinité des échantillons de coton ne varie pas au cours de l'hydrolyse, malgré la perte de poids qui est, d'après nos propres expériences, de l'ordre de 6 à 8 o/o dans le cas de l'hydrolyse poussée. Le D. P. limite est indépendant de la température. Le taux de reprise reste également remarquablement constant au cours de la dégradation. On remarque de plus que le D. P. limite de l'échantillon Lb est très voisin de celui de La, ce qui confirme la remarque faite au chapitre II. Son taux de reprise, de même que celui de Lc restent aussi constants.

Dans les fibres natives, les zones « amorphes » ont une étendue relativement faible, probablement inférieure aux 30 o/o que leur attribue l'étude aux rayons X. La constance de la valeur de la cristallinité permet de supposer que celle-ci est caractéristique du cristallite lui-même; dans ce dernier, la disposition des molécules pourrait comporter des irrégularités de faible importance, mais suffisantes cependant pour donner un « fond amorphe » notable sur le diagramme.

Les propriétés des fibres régénérées tendent vers celles de la cellulose mercerisée. La limite de D. P. est la même pour ces deux catégories de produits, si du moins la réaction se produit à une température assez basse. Le taux de reprise tend vers la même valeur, comprise entre 10,2 et 10,3. La limite supérieure de la cristallinité est également la même. Cependant, la grande différence observée entre les D. P. limite obtenus à haute et à basse température pour les rayones, peut laisser supposer que les limites communes que nous avons remarquées ne sont dues qu'à l'identité des réseaux cristallins, ou à des causes fortuites.

En présence d'un acide peu concentré et à l'ébullition, le gonflement des rayones est très limité et la réorganisation des molécules fortement gênée. Au contraire, à basse température, et en présence d'une solution dont la concentration est proche de celle à partir de laquelle se forme le complexe acide-cellulose, le gonflement est très intense et

les molécules ont relativement peu d'affinité entre elles ; elles sont à des distances suffisantes pour pouvoir se réorganiser facilement. Nous avons pu étudier aux rayons X une fibre de rayonne traitée 6 heures par l'acide chlorhydrique 8N à 10° C, puis rincée soigneusement à l'eau glacée. Le diagramme obtenu comporte trois maxima très faibles, le premier, très large, s'étend entre les positions normalement occupées par les réflexions A_0 des diagrammes de la cellulose II et de la wasser-cellulose ; les deux autres occupent l'emplacement des arcs A_3 et A_4 , qui ont sensiblement la même position sur les diagrammes des deux variétés cristallographiques envisagées. Cette expérience montre que l'hydrate de Sakurada est un terme de transition au cours de la recristallisation. Ceci explique pourquoi les réflexions A_0 sont si nettement renforcées par l'hydrolyse. En effet, les plans A_0 , qui contiennent les groupes hydrophiles des molécules, sont le plus fortement réorganisés par suite du gonflement, et entraînent la réorganisation des plans à caractère lyophobic A_3 et A_4 qui sont peu affectés par l'hydratation de la fibre.

Ce mécanisme nous permet de comprendre pourquoi les produits obtenus par broyage de fibres, même natives, dans lesquels le réseau cristallin primitif a été profondément altéré par les efforts subis, recristallisent toujours par mouillage dans le système II, l'hydrate formé transitoirement étant trop instable pour pouvoir être observé dans la plupart des cas.

Cet effet nous permet aussi de vérifier notre hypothèse sur la nature du cristallite des fibres naturelles. Si un processus de recristallisation se produit aux dépens des zones « amorphes », le diagramme de la cellulose II devrait s'imposer sur le diagramme initial. Nous avons choisi pour cet essai un échantillon de cellulose bactérienne dont la cristallinité, évaluée aux rayons X n'est que de 40 o/o. L'expérience montre qu'après une attaque par HCl 2N à 25° C pendant 1 jour, on ne trouve sur le cliché aucune trace du diagramme II. On est ainsi amené à supposer que le cristallite de la cellulose bactérienne est moins bien formé que celui des fibres de coton ou de ramie, et que les zones d'organisation moindre ou « amorphes » n'ont qu'une étendue limitée.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA POLYDISPERSION

Les essais décrits au chapitre II montrent la variation du degré moyen de polymérisation. Les expériences décrites dans ce chapitre sont consacrées à l'étude de la répartition des longueurs des molé-

cules dans les produits dégradés, c'est-à-dire, à préciser la signification des moyennes précédemment mesurées.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Fractionner un échantillon d'une matière formée de macromolécules de même nature revient à la diviser en fractions homogènes, c'est-à-dire dans lesquelles le D. P. des molécules s'écarte peu de la valeur moyenne que l'on sait seule mesurer. Connaissant la masse Q et le D. P. P de chacune de ces fractions, on peut donner une représentation graphique de la répartition de la longueur des molécules dans le produit étudié. Si on porte P en fonction de Q , chacune de ces fractions sera représentée par un trait parallèle à l'axe des abscisses, de longueur Q et d'ordonnée P . Le diagramme se présente sous la forme d'une ligne brisée $AB, A'B'$ (fig. 14). Si on multiplie à l'infini le nombre de ces fractions, cette ligne brisée tend vers la courbe réelle, dite « caractéristique pondérale » ou courbe « intégrale » de polydispersion.

Si chacune des fractions obtenues est suffisamment homogène, et si la répartition des D. P. des molécules est symétrique par rapport à la valeur moyenne mesurée P , on peut donner une représentation plus facilement lisible de la caractéristique en joignant les milieux I, I' des segments $AB, A'B'$. La nouvelle ligne brisée II' est une approximation de la caractéristique suffisante pour la plupart des applications. La pente de II' représente la pente moyenne de cette courbe entre les points I et I' ; elle est donnée par le rapport $\Delta P/\Delta Q$ dont la figure 14 donne clairement la signification. Si on porte l'inverse $\delta = \Delta Q/\Delta P$ de ce rapport en fonction de P , on obtient la courbe « différentielle pondérale » qui représente la répartition pondérale des molécules en fonction de leur D. P. Pour tracer une telle courbe, on porte les points d'ordonnée δ et d'abscisse $P_i = (P + P')/2$ que l'on joint par un trait continu.

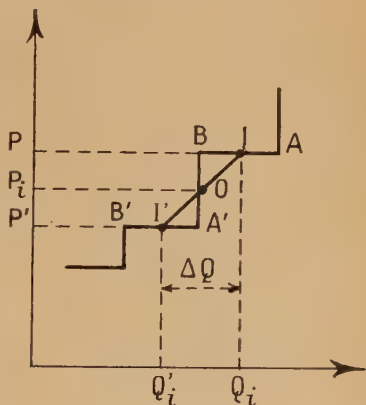


Fig. 14.

RÉALISATION PRATIQUE. — Des études expérimentales et théoriques (38) ont montré que la solubilité des composés macromoléculaires à molécules linéaires décroît quand leur D. P. augmente. Si on ajoute à une solution de macromolécules une quantité convenable d'un « non-solvant », c'est-à-dire d'un liquide miscible au solvant,

mais incapable de dissoudre le composé, une partie du soluté se sépare sous forme coacervée, ou sous celle d'un gel très fortement gonflé. Un équilibre de partage s'établit entre la phase floculée et la solution. Les produits les moins solubles, c'est-à-dire les molécules de plus haut D. P. se rassemblent dans la phase floculée. Si on retient cette dernière après chaque séparation, on épuise la solution et fractionne l'échantillon en portions de D. P. décroissants. De nombreuses expériences montrent que, dans la plupart des cas, on peut tracer la caractéristique avec une précision suffisante en séparant 8 fractions seulement.

Pour pouvoir étudier plus facilement nos échantillons, nous les avons transformés en nitrocellulose par réaction sur le mélange acéto-nitrique. Cette réaction, réalisée en milieu rigoureusement anhydre, n'introduit pratiquement pas de dégradation. Le dosage de l'azote, fait sur tous les échantillons, révèle que le pourcentage de cet élément décroît légèrement quand on nitre des produits de plus en plus dégradés, mais reste toujours compris entre 13,6 et 13,9. Les échantillons nitrés sont dissous dans 150 cm³ d'acétone pure. Sur cette solution, on prélève 100 cm³ que l'on traite à part pour déterminer la concentration exacte de la solution et le D. P. moyen du produit nitré. Sur la solution restante, on prend 1000 cm³ pour le fractionnement. On ajoute goutte à goutte à cette solution un mélange d'eau et d'acétone à 50 o/o en volume de chacun des constituants, en agitant énergiquement, jusqu'à apparition d'un louche léger. Le liquide est alors centrifugé après un temps de repos au thermostat. Le précipité est séché à 60° à l'étuve à vide et le liquide clair conservé pour un nouveau traitement. La comparaison de la masse de chacun de ces précipités à celle du précipité témoin permet de calculer le pourcentage Q du produit initial contenu dans chaque fraction. Pour déterminer P, on a mesuré la viscosité de la solution d'une partie de chaque fraction dans l'acétate de butyle, et la formule de Schulz (6') a été utilisée pour le calcul de P.

$$(6') \quad P = \frac{\eta_{sp}}{c(1 + 0,28\eta_{sp})} \cdot \frac{1}{16 \cdot 10^{-4}}.$$

Pour chaque échantillon, nous avons déterminé le D. P. avant nitration, par la méthode courante, soit « D. P. cupri » ; nous avons aussi déterminé le D. P. du nitrate obtenu, soit D. P. « nitro », et le D. P. moyen des fractions, somme des quantités $Q_i P_i / 100$; dans la majorité des cas, ces trois valeurs sont en bon accord.

RÉSULTATS. — Nous n'avons étudié que les produits résultant de la dégradation de l'échantillon La. L'ensemble des résultats est contenu dans les sections du tableau XII, et les caractéristiques pondérales sont rassemblées dans la figure 15. L'examen de ces courbes permet de faire plusieurs constatations importantes.

a) Les caractéristiques de produits de D. P. voisins, mais obtenus par hydrolyse à des températures différentes comme III et VIII, IV et IX, ont des tracés très différents. D'une façon générale, les produits obtenus par dégradation à 50° C contiennent moins de molécules courtes que les produits de même D. P. obtenus à 25° ou à 4° C.

b) L'allure générale des courbes semble indiquer que, dans le cas du coton, existent deux seuils pour l'hydrolyse. Le premier correspond à un D. P. de 400 à 500, le second à 100 ou 120.

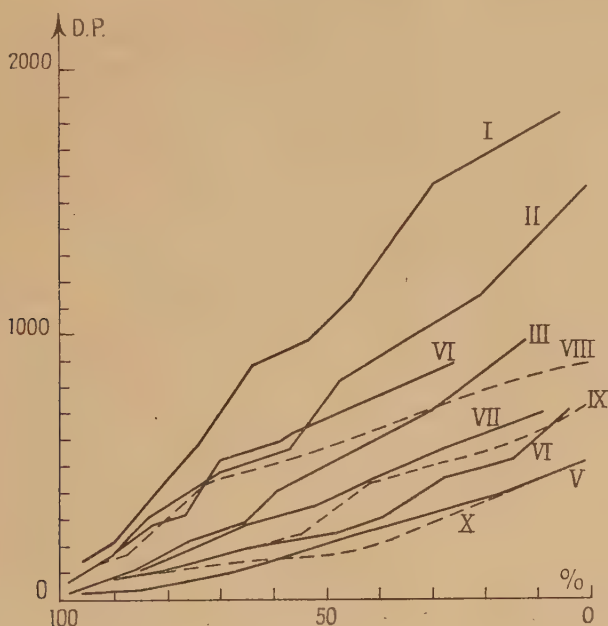


Fig. 15.

La signification du second seuil est connue; nous savons qu'il correspond à la longueur des cristallites. Le fait que 30 o/o de la matière constituant le produit V ait un D. P. inférieur à 100 n'infirme en rien cette conclusion. Ces produits de bas D. P. proviennent de la coupure des franges des micelles, et surtout des molécules qui tapissent la paroi de ces dernières. Ces molécules peuvent être coupées sans que les fragments se détachent du cristallite, si leur D. P. reste assez élevé.

L'existence du premier seuil est moins facile à interpréter.

On peut admettre, avec E. Husemann et G. V. Schulz (39), qu'il existe dans la molécule de cellulose une liaison différente de la liaison

normale en 1 — 4 — tous les 400 ou 500 chaînons, liaison plus fragile que la liaison normale.

On peut aussi supposer qu'il existe dans la structure supramicellaire de la cellulose de coton des unités de 2 000 à 2 500 Å de long qui correspondraient aux assemblages de micelles qui forment le système hétérocapillaire de Frey-Wissling (27), et dont le diamètre est de l'ordre de 300 Å. Au cours de la pénétration des fibres, la solution acide circulerait tout d'abord dans les canalicules du système hétérocapillaire, avant de pouvoir s'infiltrer dans les canaux du second système et atteindre chaque micelle.

L'état représenté par la courbe VIII est obtenu après 20 minutes seulement d'immersion, alors que celui qui correspond à la courbe III est atteint au bout de 20 heures. De plus, la pénétration est favorisée par le gonflement intermicellaire de la fibre, qui varie lui-même en raison inverse de la température. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi les premières phases de l'hydrolyse sont relativement plus lentes au cours de l'attaque à 50° qu'au cours de celle à 35°, et aussi le coude que font les courbes correspondant à ces deux essais pour un D. P. compris entre 400 et 500 unités (voir chap. II, diagr. 6).

L'examen des courbes différentielles ne conduit pas à de nouvelles conclusions. La courbe correspondant au produit initial a une forme trop compliquée pour que l'on puisse la déterminer avec exactitude et tirer des conclusions valables de la déformation de ces courbes au cours de la dégradation. Nous donnons cependant au tableau V les éléments qui permettent de les tracer.

TABLEAU V

I) *Ech. L_a natif*.

D. P. cupri = 1 140

» nitro = 1 105

» moyen = 1 066

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ ₁₀ ²
1	1 840	12	12	6	1 750	12,7	260	4,9
2	1 680	13,5	25,5	18,7	1 625	11,3	110	10,3
3	1 570	9	34,5	30	1 460	8,2	220	3,7
4	1 350	7,5	42	38,2	1 240	7,2	220	3,2
5	1 130	7	49	45,5	1 060	8	140	5,7
6	940	9	58	53,5	935	10,7	110	9,8
7	880	12,5	70,5	64,2	732	9,5	295	3,2
8	585	6,5	77	73,7	502	8	165	4,9
9	420	9,5	86,5	81,7	320	7,2	200	3,6
10	220	5	91,5	89	187	6,7	65	10,3
11	155	8,5	100	95,7				

TABLEAU V (suite)

 II) *Hydrolyse par HCl 2N à 25° C*
pendant 7 heures.

 D. P. cupri = 700
 » nitro = 715
 » moyen = 756

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ10²
1	1 570	1	1	0,5	1 360	21	420	5
2	1 150	41	42	21,5	990	26	320	8,1
3	830	11	53	47,5	700	9,5	260	3,7
4	570	8	61	57	530	12,5	80	15,5
5	490	17	78	69,5	400	14	180	7,9
6	310	11	89	83,5	230	9,0	159	5,6
7	151	7	96	92,5	112	5,5	77	7,1
8	72	4	100	98				

 III) *Hydrolyse par HCl 2N à 25° C*
pendant 20 heures.

 D. P. cupri = 520
 » nitro = 530
 » moyen = 524

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ10²
1	990	24	24	12	855	17,2	270	6,4
2	720	10,5	34,5	29,2	632	16,3	175	9,3
3	545	22	56,5	45,5	475	13,5	140	9,6
4	405	5	61,5	59	347	6,2	115	5,4
5	290	7,5	69	65,2	255	9	70	12,8
6	220	10,5	79,5	74,2	170	10,8	105	10,3
7	115	11	90,5	85	87	7	55	12,7
8	60	3	93,5	92	45	3,7	30	12,3
9	30	4,5	98	95,7				

 IV) *Hydrolyse par HCl 2N à 25° C*
pendant 4 jours.

 D. P. cupri = 320
 » nitro = 315
 » moyen = 308

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ10²
1	710	10	10	5	620	10,2	180	5,6
2	530	10,5	20,5	15,2	492	10,5	75	14
3	455	10,5	31	25,7	387	13	135	9,6
4	320	15,5	46,5	38,7	290	11,5	60	19,2
5	260	7,5	54	50,2	225	16,3	70	23
6	190	25	79	66,5	150	16	80	20
7	110	7	86	82,5	102	7,8	20	39
8	90	8,5	94,5	90,2	100	6,8	50	13,6
9	40	5	99,5	97				

TABLEAU V (suite)

V) *Hydrolyse par HCl 2N à 25° C*
pendant 12 jours.

D. P. cupri = 230
 » nitro = 240
 » moyen = 223

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ ₁₀ ²
1	530	1,5	1,5	0,7	446	13,8	128	12,3
2	402	31	32,5	16,5	331	23,7	152	19,5
3	260	19,5	52	42,2	182	25	155	16,1
4	105	30,5	82,5	67,2	75	18,8	59	32
5	46	7	89,5	86	44	7,2	5	144
6	41	7,5	97	93,2	31	6,3	21	25
7	20	3	100	98,5				

VI) *Hydrolyse par HCl 2N à 4° C*
pendant 17 jours.

D. P. cupri = 650
 » nitro = 655
 » moyen = 646

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ ₁₀ ²
1	885	32	52	26	747	31,5	275	11,5
2	610	11	63	57,5	567	12	106	11,3
3	504	13	76	69,5	410	7,5	189	4
4	313	2	78	77	295	5,3	40	13,7
5	275	9	87	82,3	230	8,7	82	9,8
6	186	8,5	95,5	91,2	138	6,5	96	6,8
7	90	4,5	100	97,7				

VII) *Hydrolyse par HCl 2N à 4° C*
pendant 110 jours.

D. P. cupri = 385
 » nitro = 360
 » moyen = 380

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Q _i	P _i	ΔQ	ΔP	δ ₁₀ ²
1	700	18	18	9	687	18	125	14,4
2	575	18	36	27	565	15	120	12,5
3	455	12	48	42	407	10	95	10,5
4	360	8	56	52	315	14	90	15,5
5	270	20	76	66	200	17	140	12,1
6	130	14	90	83	105	9	50	18
7	80	4	94	92	62	4,5	35	12,8
8	45	5	99	96				

TABLEAU V (suite et fin)

 VIII) *Hydrolyse par HCl 2N à 50° C*
pendant 20 minutes.

 D. P. cupri = 530
 » nitro = 580
 » moyen = 552

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Qi	Pi	ΔQ	ΔP	δ10²
1	890	1	1	0,5	850	19	80	24
2	810	37	38	19,5	680	32,5	260	12,3
3	550	28	66	52	435	21,5	130	16,5
4	420	15	81	73,5	295	13,7	250	5,6
5	170	12,5	93,5	87,2	152	7	35	5
6	135	1,5	95	94,2	105	2	60	3,3
7	75	2,5	97,5	96,2	62	2,5	25	10
8	50	2,5	100	98,7				

 IX) *Hydrolyse par HCl 2N à 50° C*
pendant 60 heures.

 D. P. cupri = 320
 » nitro = 335
 » moyen = 336

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Qi	Pi	ΔQ	ΔP	δ10²
1	720	1	1	0,5	673	7,5	95	7,9
2	625	14	15	8	600	8,7	50	17,4
3	575	3,5	18,5	16,7	547	11,3	55	20,5
4	520	19	37,5	28	477	14,7	85	17,3
5	435	10,5	48	42,7	330	12,8	210	6,1
6	225	15	63	55,5	187	19	75	25,4
7	150	23	86	74,5	125	14	50	28
8	100	5	91	88,5	92	4,2	15	28
9	85	3,5	94,5	92,7	70	4,3	30	14,3
10	55	5	99,5	97				

 X) *Hydrolyse par HCl 2N à 50° C*
pendant 5 jours.

 D. P. cupri = 255
 » nitro = 267
 » moyen = 262

Fr. n°	P	Q	ΣQ	Qi	Pi	ΔQ	ΔP	δ10²
1	435	21	21	10,5	316	31,5	239	13,2
2	196	42	63	42	155	33	82	4
3	114	24	87	75	107	13,5	14	9,7
4	100	3	90	88,5	73	3,2	55	5,8
5	45	3,5	93,5	91,7	41	3	8	37,6
6	37	2,5	96	94,7	31	3,3	13	26,6
7	24	4	100	98				

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Les expériences décrites dans l'exposé qui précède nous ont conduit à reconnaître que la structure micellaire des fibres joue un rôle prépondérant sur le déroulement de la dégradation en milieu acide. Nous avons pu, dans une certaine mesure, préciser ce rôle et dégager quelques renseignements sur la structure de ces fibres. Nous avons été amenés à distinguer deux types très différents de structure, selon que l'on considère des fibres naturelles, telles que le coton, ou des fibres régénérées.

Les fibres de coton seraient formées de micelles, ou cristallites, de 600 à 650 Å de long et de 50 à 100 Å de large. Ces cristallites sont reliés les uns aux autres par des zones de faible longueur dans lesquelles les molécules sont moins bien ordonnées, et qui jouent le rôle de charnières, de façon à former des éléments microfibrillaires de 2 000 à 2 500 Å de long et de 300 Å de diamètre.

La structure des fibres mercerisées serait très voisine de celle des fibres natives. Cependant, le gonflement dû à la mercerisation conduit à une ordonnance cristalline des molécules différente. De plus, l'élargissement du réseau au cours du gonflement entraîne des tensions et des distorsions supplémentaires dans la fibre, qui ne peut retrouver sa cristallinité initiale, et permet une réorganisation partielle des molécules au cours de l'hydrolyse.

La structure micellaire et, *a fortiori*, supramicellaire, des fibres régénérées ne peut être déterminée d'une façon sûre et définitive par hydrolyse. En effet, le gonflement a une influence prépondérante sur les processus d'hydrolyse et de recristallisation. La longueur du cristallite final dépend des conditions opératoires et ne semble pas être influencée par le type d'organisation micellaire propre à chaque fibre.

Cependant, le tracé de la courbe de variation du D. P. est, toutes choses égales par ailleurs, caractéristique de chaque fibre; toute altération du tracé de ces courbes est l'indice d'une modification de la structure et est accompagnée d'une variation des propriétés physiques.

On remarque aussi un parallélisme entre les courbes des échantillons B et E, qui ont été filés dans les mêmes conditions, mais à

partir de solutions différentes de viscosité. Nous pouvons également interpréter la forme même de ces courbes, dans lesquelles on peut distinguer deux parties : la première, presque parallèle à l'axe des ordonnées, correspond à une dégradation très rapide des zones les moins organisées ; la seconde, plus ou moins inclinée par rapport à l'axe des temps correspond à une attaque beaucoup plus lente, au cours de laquelle les fragments de molécules libérés pendant la première phase de la réaction se réorganisent. Cette deuxième portion peut se subdiviser en plusieurs phases (échantillons A, B, D, E, G) ou faire suite presque sans transition à la première (échantillons C et F). Au bout d'un temps suffisamment long, les cristallites sont libérés et la courbe devient alors parallèle à l'axe des temps.

Quand on attaque ces échantillons à l'ébullition, le gonflement et la recristallisation sont très limités, et la courbe de D. P. ne comporte plus que deux portions : la première correspond à une dégradation rapide qui permet d'isoler des individualités dont la taille doit rester voisine de celle des micelles préexistantes, et la seconde, parallèle à l'axe des temps, correspond à l'attaque de ces micelles à partir de leur surface latérale.

On admettra que, si la cristallite est l'unité ultime de la structure supramoléculaire de la cellulose régénérée, il existe des agrégats de dimensions nettement supérieures, que, faute d'une terminologie plus précise, nous nommerons « micelles », entre lesquelles les franges peuvent être assez lâches. C'est à la coupure de ces franges que correspondrait la première partie de la courbe d'hydrolyse, dont la pente est très raide ; on peut poser que le D. P. correspondant à la fin de cette portion de cette courbe indique l'ordre de grandeur de ces micelles, ou du moins, lui est proportionnel.

Ces études, qui nous ont permis de reconnaître l'influence de la structure sur le processus de la dégradation, ne nous ont permis de recueillir que peu de renseignements sur la réaction d'hydrolyse elle-même. Nous avons cependant pu vérifier que la réaction est une réaction catalytique, et que les ions H_3O^+ jouent le rôle de catalyseur, bien que leur action soit difficile à préciser, à cause des phénomènes d'osmose qui se produisent à la surface des fibres et du gonflement qui favorise la pénétration des réactifs à l'intérieur de la fibre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. FREUDENBERG. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 74.
- (2) G. V. SCHLIZ, M. LÖHMANN. — *J. Prakt. Chem.*, 1941, NF, **157**, 238.
- (3) R. F. NICKERSON. — *Ind. Eng. Chem., Ann. Ed.*, 1941, **13**, 423.
— *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 1945, **37**, 592.
- C. CONRAD, A. SCROGGIE. — *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 1947, **39**, 1507.
- (4) H. PHILLIP, M. NELSON, H. ZUFLE. — *Text. Res.*, 1947, **17**, 585.
- (5) J. R. KATZ. — *Ergeb. exact. Naturw.*, 1923, **3**, 365.

- (6) Cité dans : J. BOUGAULT. *Cours de chimie analytique*, 2^e partie. Centre de doc. univ., Paris, 1938.
- (7) A. BRAIDY. — *Rev. générale Mat. Color.*, 1921, **25**, 35.
- (8) A. EINSTEIN. — *Ann. der Phys.*, 1906, **19**, 289.
- (9) H. STAUDINGER. — *Die hochpolymeren organischen Verbindungen*. J. Springer, Berlin, 1932.
- (10) R. SIMHA. — *J. Applied Phys.*, 1942, **13**, 147.
— *J. Chem. Physics*, 1945, **13**, 188.
P. J. FLORY. — *J. Chem. Physics*, 1944, **12**, 425.
M. L. HUGGINS. — *J. Applied Phys.*, 1943, **14**, 246.
— *J. Phys. a. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 248.
W. KUHN, H. KUHN. — *Helv. Chem. Acta*, 1945, **28**, 1533.
— *Helv. Chem. Acta*, 1946, **29**, 609, 830.
C. SADRON. — *Mém. Serv. Chimiques*, 1943, **30**, 92.
- (11) W. PHILIPPOFF, K. HESS. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, B **31**, 237.
- (12) F. STRAUSS, R. LEVY. — *Paper Trade*, 1942, **114**, 31.
R. LEVY, P. MUFFAT. — *Paper Trade*, 1944, **118**, 32.
- (13) J. PINTÉ. — *Bull. Inst. Text. France*, 1948, **7**, 21.
- (14) R. GOVAERTS, G. SMETS. — *J. Polym. Sc.*, 1947, **2**, 612.
- (15) G. V. SCHULZ, F. BLASCHKE. — *J. Prakt. Chem.*, 1941, **158**, 130.
- (16) O. EISENHUT, E. SCHWARTZ. — *Die Chemie*, 1942, **55**, 380.
- (17) E. PACSU. — *Text. Res.*, 1949, **19**, 771.
- (18) M. IRGENSOLL. — *J. Applied Phys.*, 1946, **17**, 924.
- (19) F. BRENNER, V. FRILETTE, H. MARK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 887.
A. URQUHART, N. ECKERSALL. — *J. Text. Inst.*, 1932, **23** T, 163.
A. URQUHART, A. WILLIAMS. — *J. Text. Inst.*, 1924, **15** T, 138, 433, 550.
- (20) W. W. BARKAS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1943, **28**, 205.
- (21) J. A. HOWSMON. — *Text. Res.*, 1949, **19**, 152.
- (22) W. SEIFRIZ. — *Am. Naturalist*, 1929, **63**, 410.
- (23) R. O. HERZOG. — *Koll. Zeit.*, 1926, **36**, 98.
- (24) A. ASSAF, R. HAAS, C. PURVES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 66.
- (25) P. H. HERMANS. — *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*. Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1949.
- (26) J. J. HERMANS, cité dans (28).
- (27) A. FREY-WISSLING. — *Koll. Z.*, 1938, **85**, 148.
- (28) P. H. HERMANS. — *Contribution to the Physics of Cellulose Fibers*; Elsevier, Amsterdam.
- (29) G. CHAMPETIER. — *Annales de Chimie*, [10], 1933, **20**, 5.
- (30) C. LEGRAND. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 529.
- (31) G. F. DAVIDSON. — *J. Text. Inst.*, 1927, **18** T, 175.
- (32) I. SAKURADA, K. HUTINO. — *Koll. Z.*, 1936, **77**, 347.
- (33) P. H. HERMANS, A. WEIDINGER. — *J. Polym. Sc.*, 1949, **4**, 135.
— *J. Applied Phys.*, 1948, **19**, 491.
- (34) K. LAUER. — *Koll. Z.*, 1944, **107**, 86.
— K. LAUER, U. WESTERMANN. — *Koll. Z.*, 1944, **107**, 89.
- (35) B. RANBY, E. RIBI. — *Experiencia*, 1950, **6**, 12.
- (36) P. H. HERMANS, A. WEIDINGER. — *J. Polym. Sc.*, 1949, **4**, 317.
- (37) T. HENGSTENBERG, H. MARK. — *Z. Krist.*, 1926, **69**, 271.
- (38) G. V. SCHULZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, A, **173**, 312.
— *Z. Phys. Chem.*, 1940, B, **47**, 155.
E. LOVELL, H. HIBBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1916.
- (39) E. HUSEMANN, G. V. SCHULZ. — *Z. Naturforsch.*, 1946, **1**, 268.
E. HUSEMANN. — *J.-Makrom. Chem.*, 1944, **4**, 140.

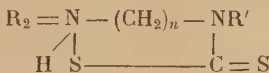
APPLICATIONS BACTÉRIOLOGIQUES ⁽¹⁾

Par ROBERT DAMIENS
Ingénieur des Arts et Manufactures.
Pharmacien.

INTRODUCTION

De nombreux dérivés des diamines ont été employés pour leurs propriétés physiologiques et ces corps ont des applications aussi étendues que variées.

Certaines diamines possédant une fonction aminée primaire ou secondaire sont susceptibles de fixer une molécule de sulfure de carbone avec la plus grande facilité. Cette réaction, connue depuis fort longtemps (49), conduit à des corps de formule générale :



véritables thioacides aminés, dénommés également acides aminodithio-carbamiques. Sous cette forme, ce sont des composés stables en général, cristallisés et bien définis. Des travaux antérieurs ont montré qu'ils dissolvaient les sels métalliques (I_2Hg , $ClAg$, $SO_4Cu...$) à l'exception des sels alcalins ou alcalino-terreux, et cette réaction,

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris, le 27 mars 1950.

même réalisée à froid, fournit des dérivés où le métal est complètement dissimulé ; mais il apparaît que l'introduction du métal sur cette molécule exalte sa toxicité. Les sels de cuivre sont à cet égard particulièrement remarquables.

L'une des conditions de l'emploi d'un produit en thérapeutique est sa solubilité dans l'eau ou dans les humeurs de l'organisme. Nous avons donc cherché à résoudre le problème, simple en apparence, qui consistait à rendre solubles les dérivés possédant le groupement $= N.CS.S -$. Les diamines secondaires-tertiaires que nous avons utilisées comme supports de la fonction dithioacide appartiennent à deux séries différentes : les dialcoylamino-1 alcoylamino-2 éthane et les diéthylamino-1 alcoyl (ou aryl)-amino-4 pentane. Théoriquement, la fonction amine tertiaire de ces dibases peut former un sel d'ammonium quaternaire ; nous avons pu constater, cependant, qu'un tel corps n'est pas isolable lorsque l'azote secondaire est libre. Quand celui-ci est bloqué par la fonction dithioacide par exemple, l'addition d'un halogénure d'alcoyle ne forme pas le sel d'ammonium quaternaire attendu, mais un ester de l'acide dithiocarbamique : il y a ainsi ouverture de la liaison $N - S -$ de la formule ci-dessus.

Dans une première partie, nous décrivons les matières premières ayant servi dans notre travail.

Dans une seconde partie, nous avons étudié systématiquement l'action des halogénures d'alcoyle sur les diamines secondaires-tertiaires ; trois moyens ont été utilisés pour obtenir les sels d'ammonium quaternaire de ces dibases. Si aucun de ceux-ci n'a permis d'isoler le corps cherché, du moins avons-nous pu examiner le mécanisme de certaines de ces réactions.

La troisième partie est consacrée à l'étude des acides amino-dithiocarbamiques, à leurs esters et à l'action des halogénures d'alcoyle sur leurs sels de métaux lourds.

Enfin, nous décrivons les propriétés physiologiques et bactériologiques des esters de thioacides obtenus.

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont été faits par la micro-méthode de Pregl d'après la technique utilisée au Polytechnicum de Zurich. Le four utilisé est un microfour électrique Hösli.

Les dosages d'azote ont été effectués soit par la microméthode de Kjeldahl, soit par la méthode de Dumas dans un microfour automatique Hösli.

Les analyses de soufre ont été réalisées d'après le procédé de Zimmermann. Enfin les dosages d'halogène ionisable ont été faits selon Charpentier-Volhard.

PREMIÈRE PARTIE

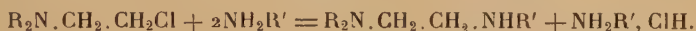
PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE PREMIER

DIAMINES SECONDAIRES-TERTIAIRES DU TYPE



Avant les travaux de l'I. G. Farbenindustrie (99), on ne connaissait qu'un très petit nombre de diamines secondaires-tertiaires aliphatiques (12, 54) : le procédé, découvert par les laboratoires allemands et appliqué par Fourneau (33), Magidson (65) et d'autres auteurs, consiste à remplacer le chlore d'un dialcoylamino-1 chloro- α alcane par un groupement aminé secondaire :



Le dialcoylamino-1 chloro- α alcane s'obtient à partir de l'aminoolcool correspondant.

PRÉPARATION DES AMINOALCOOLS. — Nous avons appliqué la première méthode d'Hofmann ; les amines secondaires, en particulier, réagissent avec les halohydrines pour former les aminoalcools. Dans le cas des dialcoylaminoéthanol, il est possible d'utiliser l'action des amines sur l'oxyde d'éthylène.

C'est ainsi que le chauffage de la diéthylamine avec la monochlorhydrine du glycol en présence de soude à 160° (53) donne le diéthylaminoéthanol avec un rendement de 80 o/o environ. Le même résultat est obtenu par chauffage à 100° de diéthylamine avec l'oxyde d'éthylène (18).

Par ailleurs, la réaction entre la monochlorhydrine du triméthylène glycol et une amine secondaire conduit aux dialcoylamino-1 propanol-3. Nous avons utilisé une méthode spéciale de préparation du diméthylamino-1 propanol-3 : la réduction du propanol-3 nitrile par le sodium et l'alcool donne l'amino-1 propanol-3 ; celui-ci, traité par la méthode de Leuckardt (formol et acide formique), fournit le dérivé diméthylé.

Certains aminoalcools peuvent être obtenus par des procédés particuliers ; tel est le cas des dialcoylamino-1 butanol-4 préparés par ouverture du cycle du tétrahydrofuranne par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, et traitement du produit de la réaction par une amine secondaire en solution aqueuse et en autoclave (82).

Amino-alcools préparés :

$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb = 135° (58).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb = 161°-162°. Réf. (18,53).

$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb = 163°-164°. Réf. (11).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Eb₂₀ = 85°. Réf. (65).

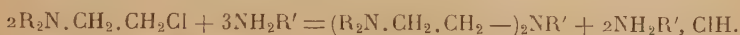
PRÉPARATION DES CHLOROAMINES. — Le diéthylamino-1 chloro-2 éthane, décrit dans un brevet de l'I. G. Farbenindustrie (102), est obtenu par la méthode indiquée par Gryszkiewicz-Trochimowski (39) : une solution de 117 g. de diéthylamino-1 éthanol-2 dans le benzène est refroidie à 0° et additionnée de 199 g. de chlorure de thionyle, peu à peu et sous forte agitation. Le mélange est chauffé pendant une heure sur le bain-marie, ce qui provoque un dégagement d'anhydride sulfureux ; le chlorhydrate de diéthylamino-1 chloro-2 éthane formé précipite. Il est recueilli et séché. Pour libérer la base dans les meilleures conditions, il faut faire une solution aqueuse du chlorhydrate à 50 o/o en poids et l'additionner de carbonate de sodium à raison de 150 g. de carbonate pour 175 cm³ de solution : ainsi la base est séparée en majeure partie par décantation et le résidu est épuisé à l'éther. Le diéthylamino-1 chloro-2 éthane distille à 49°-50° sous 12 mm. C'est un liquide à odeur de poisson ; la base est toxique et, manipulée sans précaution, elle cause des démangeaisons suivies de manifestations eczémateuses. Elle est assez instable et donne rapidement un produit de condensation solide, le dichloroéthylate de N,N'-diéthylpipérazine. Cependant, cette transformation semble se produire beaucoup plus lentement lorsque la base est conservée à la glacière en solution dans l'éther. Le chlorhydrate est relativement stable, sec ou en solution.

Nous avons préparé de la même façon le diméthylamino-1 chloro-2 éthane (7, 57) (Eb = 109°-110°), le diméthylamino-1 chloro-3 propane (59) (Eb = 134°) et le diéthylamino-1 chloro-3 propane (Eb = 170°).

PRÉPARATION DES DIAMINES. — La réaction entre une amine primaire et une chloroamine a été réalisée par Fourneau et ses élèves en particulier, par chauffage de la solution des amines dans le benzène en tube scellé et au-dessus de 130°. Nous avons utilisé cette méthode (que nous désignerons par *a*) dans le cas des amines primaires aromatiques (aniline, monobenzylamine). Les détails de la technique ont été indiqués par J.-P. Fourneau dans sa thèse.

Nous avons observé que, avec l'eau comme solvant, la condensation des amines primaires aliphatiques avec les chloroamines est très rapide à la température ordinaire (procédé *b*). Nous utilisons un excès de 3,5 mol. d'amine primaire en solution aqueuse à 30-40 o/o, que nous additionnons d'une molécule de chloroamine. Le mélange

est enfermé dans une fiole à essorer solidement bouchée et dont la tubulure latérale est munie d'un robinet. Par agitation, la température croît peu à peu jusque vers 50° : il est nécessaire, à ce moment, d'éliminer l'excès de pression en ouvrant le robinet. L'opération est arrêtée lorsque la température est revenue à 20°-25°. Le produit de la réaction est alcalinisé à la soude et le mélange des bases est extrait à l'éther. On recueille, par rectification, la diamine cherchée avec un rendement de 35 à 80 o/o et une fraction à point d'ébullition plus élevé; c'est la triamine résultant de la réaction :



Ces triamines tertiaires sont des liquides incolores ou faiblement colorés en jaune, à odeur de poisson; elles sont stables, et, après deux ans de conservation en ampoules scellées, elles distillent à température fixe, sans résidu.

Les deux tableaux suivants (I et II) résument les caractéristiques des bases obtenues et en donnent les analyses.

TABLEAU I

Triamines



R	R'	Eb	p mm.	C o/o		H o/o		N o/o		Formule brute
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
CH ₃	CH ₃	198°	760	62,42	63,15	13,29	13,20	24,27	24,30	C ₉ H ₂₃ N ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	120°	12	68,12	68,47	13,53	13,42	18,34	18,58	C ₁₃ H ₃₁ N ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125°	11	69,13	69,02	13,58	13,55	17,28	17,00	C ₁₄ H ₃₃ N ₃
C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	141°	14	70,03	69,70	13,61	13,55	16,34	16,47	C ₁₂ H ₃₅ N ₃
C ₂ H ₅	CH ₂ .C ₆ H ₅	189°	13	74,75	75,05	11,47	11,35	13,77	13,63	C ₁₉ H ₃₅ N ₃

CHAPITRE II

DIAMINES SECONDAIRES-TERTIAIRES DÉRIVÉES
DU DIÉTHYLAMINO-1 AMINO-4 PENTANE

Le diéthylamino-1 pentanone-4 est une matière première importante de la synthèse des antipaludiques : la réduction de cette cétone en présence d'ammoniaque donne le diéthylamino-1 amino-4 pentane ou « novolamine » décrite dans des brevets de l'I. G. Farbenindus-

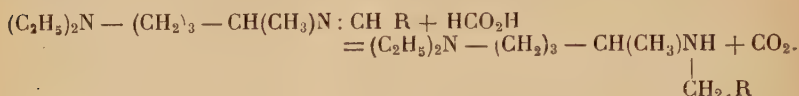
TABLEAU II

Diamines



R	R'	n	Eb.	p mm.	Méthode de préparation	Rdt	C o/o		H o/o		N o/o		Formule brute	Réf.
							Ca c.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
CH ₃	CH ₃	2	115-117°	760	b	35 o/o	62,07	61,91	13,79	13,82	27,45	27,90	C ₂ H ₆ N ₂	12
CH ₃	C ₂ H ₅	2	135-137°	760	b	35 o/o	64,61	15,08	13,84	13,77	24,13	24,31	C ₆ H ₁₆ N ₂	
CH ₃	CH(CH ₃) ₂	2	143-145°	760	b	43 o/o					21,53	21,74	C ₇ H ₁₈ N ₂	24
CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	2	145°	30	a	40 o/o					15,73	15,59	C ₁₁ H ₁₆ N ₂	
CH ₃	C ₆ H ₁₁	3	108°	16	b	43 o/o	69,76	69,49	13,95	14,10	16,27	16,32	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	
C ₂ H ₅	CH ₃	2	157-160°	760	b	55 o/o					21,53	21,91	C ₇ H ₁₆ N ₂	101, 103
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	68-70°	16	b	79 o/o					19,44	19,58	C ₈ H ₂₀ N ₂	100
C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	2	64-65°	14	b	75 o/o	68,35	68,00	13,92	14,01	17,72	17,53	C ₈ H ₂₂ N ₂	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	158°	22	a	50 o/o					14,58	14,75	C ₉ H ₂₀ N ₂	24, 106
C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	2	162°	22	a	52 o/o					13,59	13,41	C ₉ H ₂₂ N ₂	87
C ₂ H ₅	CH ₃	3	63-66°	14	b	49 o/o					19,44	19,80	C ₈ H ₂₀ N ₂	8
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3	69-71°	15	b	53 o/o	68,35	68,54	13,92	13,87	17,72	17,90	C ₉ H ₂₂ N ₂	

à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, et placé dans un bain d'huile, on chauffe la novolamine vers 120°-125°, et on ajoute peu à peu l'aldéhyde en proportions équimoléculaires. La réaction est vive, le chauffage est prolongé pendant une heure à 130°. Puis, sans isoler l'imine formée, on ajoute lentement six molécules d'acide formique à 96-98 o/o. Il se produit un dégagement gazeux important (CO₂), selon la réaction théorique :


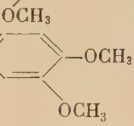


Puis, selon l'aldéhyde utilisée, une nouvelle molécule d'acide formique se fixe ou non sur la diamine et on obtient soit le dérivé formylé, soit la diamine. Le chauffage est poursuivi pendant deux heures après l'addition de l'acide formique. Enfin, le liquide est distillé avec précaution et, si le dérivé formylé s'est formé, on en fait l'hydrolyse par la soude alcoolique en excès.

Les rendements donnés par cette méthode *b* sont de l'ordre de 60 o/o (tableaux IV et V).

TABLEAU III

Imines : $(C_2H_5)_2N - (CH_2)_3 - CH(CH_3)N : CH.R$

CH.R	Eb.	p mm.	C o/o		H o/o		Formule brute	Réf.
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
: CH. CH ₃	111°5	23	71,74	71,07	13,04	13,12	C ₁₁ H ₂₄ N ₂	37, 63
: CH. C ₆ H ₅ (1)	147-148°	2	78,04	77,38	10,75	10,85	C ₁₆ H ₂₆ N ₂	
: CH. 	150°	2,5	73,91	74,13	10,14	10,06	C ₁₇ H ₂₈ ON ₂	37
: CH. 	198-200°	1,8	70,58	70,10	9,80	9,67	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ N ₂	

(1) La température d'ébullition trouvée (147-148° sous 2 mm) est conforme à la valeur indiquée par Gilman (37) : 148-150° sous 2,5 mm, mais ne correspond pas au chiffre que donne Lutz (63), soit 155°5 sous 14 mm.

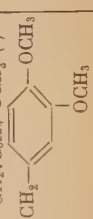
TABLEAU IV

Dérivés formylés : $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH(CH_3)N(CHO)CH_2R$

CH ₂ R	Eb.	p mm.	C o/o		H o/o		N o/o		Formule brute
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
CH ₂ CH ₃	161°5	11	67,58	67,02	12,14	12,23	13,08	13,20	C ₁₂ H ₂₆ ON ₂
CH ₂ .C ₆ H ₅	210-212°	13	73,91	74,58	10,14	10,00	10,14	10,35	C ₁₇ H ₂₈ ON ₂
CH ₂ .C ₆ H ₄ .OCH ₃ (1)	191°	0,3	70,58	71,10	9,80	9,72	9,15	9,27	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ N ₂

TABLEAU V

Diamines : $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3CH(CH_3)NH.CH_2R$

CH ₂ R	Prépar.	Rdt	Eb.	p mm.	C o/o		H o/o		N o/o		Formule brute	Réf.
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
CH ₂ .CH ₃	a	80 o/o	102°-104°	17	70,96	70,61	13,97	13,88	15,05	14,74	C ₁₄ H ₂₆ N ₂	
CH ₂ .C ₆ H ₅	b	40 »	98°	14								
CH ₂ .C ₆ H ₄ .OCH ₃ (1)	b	80 »	177°-178°	14					11,29	11,38	C ₁₆ H ₂₈ N ₂	63,85
	a	90 »	149°-150°	0,1	73,37	72,79	10,79	10,85	10,07	9,80	C ₁₇ H ₃₀ ON ₂	27
CH ₂ - 	a	85 »	175°-177°	1	70,18	69,72	10,40	10,48	9,09	9,18	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ N ₂	

CHAPITRE III

N-MONOALCOYL-PIPÉRAZINE

La pipérazine présente deux fonctions aminées secondaires dont les — H substituables sont symétriques, et elle donne très aisément, pour cette raison, des dérivés dialcoylés. La préparation des monoalcoyl-pipérazines n'est possible que dans des conditions bien définies de concentration, de proportion des réactifs et aussi de pH.

Des travaux ont été faits dans ce sens par Boyle, Moore et Thorn (9); ces auteurs ont montré que la pipérazine et l'éthylène-diamine se comportent de façon identique et que la possibilité de survivance d'un dérivé monoalcoylé est accrue si la réaction est effectuée en milieu acide (pH voisin de 3,5). D'où la nécessité, pour obtenir un rendement optimum, d'opérer en solution tamponnée et à une concentration déterminée. Ainsi a été préparée la N-(éthoxycarbonyl) pipérazine à partir de laquelle une série de dérivés N-monosubstitués a été obtenue par fixation sur le deuxième azote d'un reste arylé ou alcoylé et hydrolyse du radical éthoxycarbonyl.

Stewart et Turner utilisent cette méthode (80), en vue de la préparation de composés monoalcoylés ou dialcoylés dissymétriques à action filaricide.

Par contre, tout en reconnaissant la justesse de ces observations, Baltzly et ses collaborateurs (5) ont préparé des monodérivés par alcoylation directe, mais il paraît bien que les conditions de pH définies par Boyle, Moore et Thorn étaient remplies lors de ces expériences. Ces mêmes auteurs décrivent en outre une autre méthode consistant à former directement le dérivé N-monobenzylé sur lequel ils font agir un corps halogéné; le radical benzyl est ensuite éliminé par réduction au moyen du palladium. Cette dernière réaction ne conduit évidemment au résultat cherché que si le benzyl est le plus mobile des deux radicaux liés aux azotes.

E. Fourneau et Barrelet (6) avaient, en 1930, préparé des dérivés mono-substitués, amino-alcools de la pipérazine, par action directe d'un époxy sur la pipérazine hydratée en grand excès. Le milieu réactionnel est alcalin du commencement à la fin, et, cependant, dans ce cas particulier, les rendements sont bons.

Récemment enfin, Lutz et Shearer (64), étudiant des antimalariques, ont étendu la méthode aux dérivés halogénés et ils ont préparé dans de bonnes conditions des produits N-monosubstitués par action directe d'une molécule de composé halogéné sur 2,5 à 3 mol. de pipérazine anhydre; la proportion du dérivé disubstitué formé par rapport au monosubstitué est de l'ordre de 1/5 à 1/10.

CHAPITRE IV

DIAMINES BITERTIAIRES SYMÉTRIQUES



Nous avons préparé ces diamines d'après deux procédés différents selon que $n = 1$ ou que n est supérieur à 1.

Dans le premier cas, la méthode utilisée est celle de Henry (43) ou de Kolotow (55) et Ehrenberg (25), qui consiste à ajouter une amine secondaire au formaldéhyde ou à chauffer la même amine avec le trioxyméthylène. Les rendements sont bons, que l'on utilise l'une ou l'autre de ces méthodes. Les amines obtenues peuvent être distillées, mais se décomposent à la longue et possèdent toutes une odeur de formol.

Pour n différent de 1, le procédé le plus simple consiste à chauffer une molécule d'hydrocarbure dihalogéné avec deux molécules d'amide secondaire. Mais cette réaction comporte de nombreuses exceptions.

Ainsi, dans sa thèse, Herzog (45) a étudié l'action des amines secondaires sur le dibromo-1,2 éthylbenzène, et il a obtenu des bases éthyléniques qui, plus ou moins stables, fournissent des aldéhydes ou des cétones par action des acides minéraux. D'autres exemples ont été donnés qui confirment que l'action des amines secondaires sur les dérivés dihalogénés en vue de l'obtention des diamines bitertiaires symétriques n'est pas générale. Toutefois, dans les cas que nous avons étudiés, la réaction s'est toujours avérée aisée et a conduit au résultat désiré.

Une méthode d'application plus générale, parce qu'elle fournit seulement la diamine cherchée, consiste à faire agir des amines secondaires sur des chloro-amines; nous avons décrit cette réaction pour la préparation des diamines secondaires-tertiaires. Nous ne l'avons pas utilisée dans le cas des diamines bitertiaires.

Composés préparés :

Tétraméthylméthylènediamine $(CH_3)_2N.CH_2.N(CH_3)_2$. Eb = 82°-84°. Réf. (43).

Tétraéthylméthylènediamine $(C_2H_5)_2N.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Eb = 163°-167° (43).

Tétraéthyléthylènediamine $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Eb = 82°-85°. Réf. (36, 51).

Tétraéthyltriméthylènediamine $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_2.N(C_2H_5)_2$. Eb₁₅ = 95°-100°. Réf. (32).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES DÉRIVÉS MONOQUATERNAIRES
DES DIAMINES

Les halogénures d'alcoyle possèdent la propriété de se combiner aux fonctions aminées, un peu à la manière des acides minéraux, hydracides en particulier, pour donner des sels d'ammonium quaternaire. Cette réaction, qui a permis à A. W. Hofmann de préparer les amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les ammoniums quaternaires à partir de l'ammoniaque, est généralement utilisée pour former les sels ou les hydroxydes d'ammonium quaternaire qui sont souvent cristallisés et stables. Ces corps permettent ainsi de caractériser les composés aminés dont ils dérivent.

Les propriétés physiologiques remarquables attachées à la fonction ammonium quaternaire expliquent qu'un grand nombre de tels corps aient été préparés et essayés, en particulier comme curarisants (19).

Cependant, en parcourant la littérature chimique, nous avons remarqué que les dérivés ammoniums de certaines diamines n'étaient que fort peu connus. Il s'agit des sels monoquaternaires de diamines secondaires-tertiaires, de formule :



Notre but était de préparer et d'étudier de semblables dérivés, dans lesquels la fonction amine secondaire restée libre pouvait se combiner ultérieurement avec le sulfure de carbone. Les composés ainsi obtenus auraient possédé une fonction acide dithiocarbamique : nous nous proposons d'en étudier les sels de métaux lourds.

Nous décrirons donc dans cette partie nos essais de préparation des sels monoquaternaires de diamines secondaires-tertiaires. Nous avons utilisé trois méthodes différentes :

— Action d'une amine primaire sur un sel d'ammonium quaternaire halogéné.

— Action d'un halogénure d'alcoyle sur une diamine secondaire-tertiaire.

— Action d'un halogénure d'alcoyle sur une diamine secondaire-tertiaire dont la fonction amine secondaire est bloquée par formation du dérivé formylé, acétylé ou de l'uréthane, puis hydrolyse acide du composé obtenu.

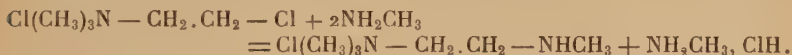
Nous avons également rapporté des expériences ayant pour objet l'étude de la fixation d'un halogénure d'alcoyle sur les diamines bitertiaires (20). Les résultats obtenus montrent que l'incertitude est

totale quant au comportement d'un dérivé halogéné vis-à-vis d'une telle diamine. Bien que des règles aient été proposées pour quelques cas très particuliers (66), il apparaît que, dans le cas général, le nombre des facteurs dont dépend le résultat est grand : non seulement interviennent l'éloignement des deux atomes d'azote et la longueur des chaînes aliphatiques liées à l'azote, mais encore la nature du solvant et celle de l'halogénure d'alcoyle ont une importance déterminante sur le terme de la réaction.

CHAPITRE PREMIER

ACTION D'UNE AMINE PRIMAIRE SUR UN SEL D'AMMONIUM QUATERNAIRE HALOGÉNÉ

Il est curieux de constater que la littérature chimique ne décrit qu'un composé obtenu par une réaction de cette nature ; il s'agit du chlorure de triméthylammonium-1 méthylamino-2 éthane, préparé par Fränkel et Nussbaum (35). Le schéma de cette expérience peut se représenter ainsi :



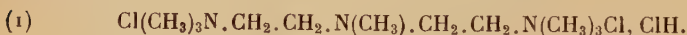
Nous avons utilisé une réaction très semblable à celle-ci en vue de la préparation des diamines secondaires-tertiaires ; nous avons observé à cette occasion la formation de triamine, en proportion d'autant plus élevée que l'excès d'amine primaire était plus faible.

Dans le cas des ammoniums quaternaires étudiés ici, il apparaît qu'une telle réaction est beaucoup plus complexe que le schéma ne l'indique : il était d'ailleurs étonnant, à cet égard, que Fränkel et Nussbaum, qui ont confié le composé obtenu à von Oettingen et ses collaborateurs (29) pour une étude physiologique, ne donnent de leur produit ni essais chimiques, ni propriétés physiques, ni analyses, ni précision sur la recristallisation maintes fois répétée. Nous ne pouvons manifestement pas admettre, comme preuve de la constitution de ce corps, les analyses détaillées des combinaisons à poids moléculaire très élevé obtenues avec le chlorure de cadmium et le chlorure de platine.

Nous avons donc jugé nécessaire de reprendre ce travail et de chercher à caractériser et à isoler le sel d'ammonium quaternaire de l'amine secondaire-tertiaire. Nous avons effectué des essais nombreux que nous avons conduits dans des conditions rigoureusement définies en employant des sels d'ammonium quaternaire variés. Le chauffage en tube scellé vers 100° s'est avéré suffisant dans tous les cas pour

provoquer une réaction ; la nature des produits obtenus permet d'affirmer que cette réaction n'est pas générale et dépend du sel d'ammonium quaternaire utilisé.

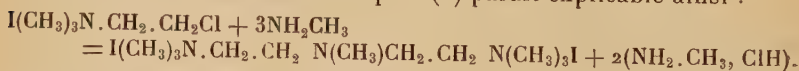
C'est ainsi qu'avec l'iodure de triméthyl β -chloroéthyl ammonium et la monométhylamine, nous avons isolé comme produits finaux l'iodure de tétraméthylammonium, le chlorhydrate de monométhylamine, et, après traitement du résidu par l'hydroxyde d'argent et l'acide chlorhydrique, le bis-(chlorure de triméthyl β -éthylammonium) méthylamine sous forme de chlorhydrate :



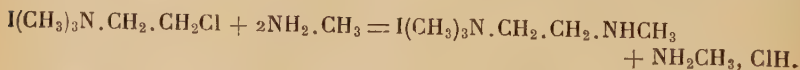
La formation de l'iodure de tétraméthyl ammonium était tout à fait inattendue : étant donné les conditions dans lesquelles nous avons opéré (excès important de monométhylamine et tube scellé à 100° pendant 12 heures), nous avons voulu vérifier qu'il ne s'agissait pas d'une réaction de déméthylation de l'ammonium quaternaire par la monométhylamine en excès. Une telle réaction n'est, en effet, réalisable qu'avec une amine tertiaire (triméthylamine, par exemple) et le chauffage, en tube scellé pendant 25 heures à 100°-110°, d'une molécule de di-iodure d'hexaméthyl éthylène diammonium avec six molécules de monométhylamine ne produit aucune réaction.

Mais, en traitant les résidus de cristallisation du composé (1), nous avons isolé un produit basique, fortement hygroscopique à l'état de sel (chlorure), très soluble dans l'eau et l'alcool à 96°. Ils'agirait donc d'un sel d'ammonium quaternaire que nous n'avons pas pu recristalliser. A moins que ce corps ne soit le chlorhydrate du composé décrit par Fränkel et Nussbaum, cette expérience ne nous a pas apporté le résultat désiré.

Rien ne nous permet d'écrire le schéma des réactions précédentes : cependant, la formation du composé (1) paraît explicable ainsi :



Par analogie avec ce que nous savons de l'action des amines primaires sur les composés halogénés (I^{re} partie), nous ferons l'hypothèse que la synthèse du composé (1) s'est accompagnée de celle du corps recherché :



Enfin, nous admettons que les dérivés obtenus finalement se sont formés à partir du composé précédent, par perte de l'iodure de méthyle, dans les conditions expérimentales utilisées :

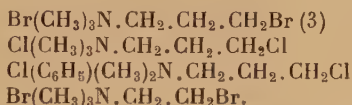


L'iodure de méthyle ainsi libéré se fixerait par une réaction d'Hof-

mann sur la monométhylamine pour donner l'iodure de tétraméthylammonium.

D'autres expériences réalisées dans les mêmes conditions avec des sels d'ammonium quaternaire différents n'ont pas abouti aux mêmes résultats. Chauffés avec la monométhylamine en tube scellé ils forment un corps analogue à (1) et un mélange d'ammoniums quaternaires : ceux-ci n'ont pas pu être isolés.

Sels d'ammonium quaternaire utilisés :



Expériences.

ACTION DE LA MONOMÉTHYLAMINE SUR $\text{I}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. — L'iodure d'ammonium quaternaire préparé selon Bagot et Maréchal (3) est recristallisé dans le méthanol ($F = 235^\circ$).

Anal. : Tr. o/o : I, 50,96. — Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NI}$: 50,91.

Ce composé (27 g.) est chauffé en tube scellé à $100^\circ\text{--}110^\circ$ pendant 12 heures avec 50 g. d'une solution alcoolique de monométhylamine à 21,5 o/o. Après la réaction le contenu du tube est constitué par un précipité blanc cristallin et un liquide de couleur brune.

1° *Le précipité* est essoré, lavé à l'alcool absolu et séché. Il est recristallisé dans l'alcool à 80° (5 g. de produit pour 100 d'alcool). Chauffé sur le bloc Maquenne, il commence à se décomposer vers 225° mais n'est pas fondu à 285° . Avec l'acide nitrique ($d = 1,33$), il dégage en abondance des vapeurs d'iode caractéristiques.

Anal. :

	C o/o	H o/o	N o/o	I o/o
Trouvé.	23,71-23,80	5,91-6,00	6,97-6,98	63,35-63,29
Calculé $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NI}$.	23,86	5,97	6,96	63,17

Ces analyses correspondent à l'iodure de tétraméthylammonium. Nous en avons préparé le perbromure décrit par Chattaway et Hoyle (16), de formule $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NI} + 2 \text{Br}$. Parmi les nombreux perhalogénures connus, c'est un des seuls qui soit relativement stable. Nous l'avons obtenu par chauffage jusqu'à dissolution d'une molécule de notre composé en suspension dans l'alcool avec 2 mol. de brome dans l'acide acétique. Les cristaux déposés par refroidissement sont recristallisés dans l'alcool en aiguilles orangées fondant à 194° par projection sur le bloc Maquenne. Le produit obtenu est identique au composé décrit par les auteurs précédents et préparé à partir d'iodure de tétraméthylammonium dans les mêmes conditions.

2° *Les eaux-mères* alcooliques retirées du tube scellé sont évaporées sur le bain-marie sous pression réduite. Le résidu se compose d'une fraction liquide « A » et de petits cristaux qui sont essorés et lavés avec très peu d'alcool absolu. Nous les avons recristallisés dans l'isopropanol en feuillets blancs soyeux, hygroscopiques et fondant à 220°-222° sur le bloc Maquenne par projection.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 52,80-52,41. — Calc. pour NH_2CH_3 , ClH : 52,59.

La fraction liquide « A », placée dans un dessiccateur sur la potasse pendant 12 jours, donne une pâte de consistance épaisse, de couleur brun rouge, et d'odeur désagréable. Nous l'avons dissoute dans 20 cm³ d'eau et, afin de nous débarrasser des sels des bases, nous avons agité avec de l'hydroxyde d'argent mouillé et fraîchement préparé à partir de 10 g. de nitrate d'argent. Après 6 heures de repos et filtration la solution est épuisée à l'éther, puis au chloroforme et enfin à l'acétate d'éthyle. Par évaporations successives de ces divers solvants, nous obtenons des résidus colorés à odeur de poisson, fortement basiques; après réunion de ces fractions, la neutralisation par ClH suivie d'une évaporation à sec, nous donnent un composé hygroscopique, en quantité infime et incristallisable.

La solution aqueuse épuisée dans les conditions précédentes est neutralisée exactement par ClH (virage de l'hélianthine) puis évaporée au bain-marie, sous pression réduite, jusqu'à consistance épaisse. L'évaporation est achevée par un séjour de plusieurs jours dans un dessiccateur sur la potasse; le résidu est repris par quelques gouttes d'alcool absolu et les cristaux formés sont essorés très rapidement. Ceux-ci, très hygroscopiques, sont solubles à chaud dans l'alcool absolu d'où ils précipitent par refroidissement en feuillets blancs, brillants, fondant à 245° avec décomposition par projection sur le bloc Maquenne. Le corps obtenu est soluble dans l'eau à froid.

Anal. :

	C o/o	H o/o	N o/o	Cl o/o
Trouvé	42,45	9,60	13,51	35,45
Calculé ($\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}_3$) . . .	42,51	9,66	13,52	35,40

Les valeurs indiquées ont été calculées pour le composé (1).

Les eaux-mères, mises à évaporer sous vide poussé pendant plusieurs jours, abandonnent un produit incristallisable, très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool à froid, et qui n'a pas pu être étudié complètement, dans l'impossibilité où nous étions de le purifier.

ACTION DE LA MONOMÉTHYLAMINE SUR $\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. — 13 g. du sel d'ammonium quaternaire ont été chauffés pendant 20 heures,

en tube scellé, à 110°-115° avec 22 g. d'une solution alcoolique de monométhylamine à 21,5 o/o.

La distillation du solvant au bain-marie nous permet de recueillir le bromhydrate de méthylamine formé.

Anal. : Tr. o/o : Br, 70,55. — Calc. (CH_6NBr) : 71,14.

Le résidu incristallisable est traité par l'hydroxyde d'argent fraîchement préparé : après filtration, la solution est extraite à l'éther, puis au chloroforme, et neutralisée enfin par l'acide chlorhydrique. Les eaux-mères acides abandonnent par évaporation dans un dessiccateur sur la potasse un précipité cristallin qui est essoré rapidement et recristallisé dans l'alcool en feuillets blancs, hygroscopiques, fondant vers 240° avec décomposition et identiques au composé (1). Les analyses confirment ce résultat.

Anal. : Tr. o/o : N, 13,61. — Calc. ($\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}_3$) : 13,52.

Tr. o/o : Cl, 34,40. — Calc. : Cl, 34,40.

Les solutions étherées et chloroformiques évaporées laissent un résidu insignifiant qui n'a pas pu être étudié.

Enfin, les eaux-mères d'essorage du composé (1) ne donnent, par évaporation à sec, qu'un corps sirupeux, incristallisable et très avide d'eau; il est soluble en toute proportion dans les solvants miscibles à l'eau et insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther.

ACTION DE LA MONOMÉTHYLAMINE SUR $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. — Nous chauffons en tube scellé à 110° pendant 20 heures une suspension de 17,2 g. du sel d'ammonium quaternaire dans 31 g. de solution alcoolique à 30 o/o de monométhylamine. Nous avons isolé ainsi le chlorhydrate de monométhylamine ($F = 222^\circ$ avec décomposition) et un dérivé très hygroscopique, homologue du composé (1), qui est recristallisé dans l'alcool absolu en paillettes se décomposant vers 210°-220° sur le bloc Maquenne.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 31,29-31,21. — Calc. ($\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{Cl}_3$) : 31,46.

Tr. o/o : N, 12,31. — Calc. : N, 12,41.

L'évaporation à siccité des eaux-mères acides nous a donné un corps incristallisable et hygroscopique, semblable à un sirop épais : nous ne l'avons pas étudié davantage.

Le bromure de triméthyl γ -bromopropylammonium se comporte de façon identique lorsqu'il est chauffé avec la monométhylamine.

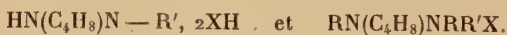
CHAPITRE II

ACTION D'UN HALOGÉNURE D'ALCOYLE
SUR UNE DIAMINE SECONDAIRE-TERTIAIRE

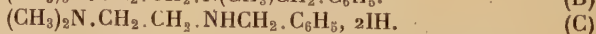
Certains auteurs ayant étudié l'action des halogénures d'alcoyle sur des diamines bitertiaires asymétriques ont cru pouvoir énoncer une règle d'après laquelle l'halogénure d'alcoyle se fixerait de préférence sur la fonction aminée la plus substituée.

Nous avons donc pensé à étudier cette action dans le cas des diamines secondaires-tertiaires ; nous avons toujours obtenu des mélanges dont il nous a parfois été possible de caractériser les éléments.

Nous avons décrit par ailleurs (20) les expériences réalisées avec le N-(méthyl-2 butanol-2) pipérazine et des dérivés halogénés RX ($X = I$ ou Br ; $R = CH_3$ ou C_2H_5). Si R' représente le reste $-CH_2C(OH)-$. $(CH_3)_2C_2H_5$, les deux composés que nous avons isolés sont :

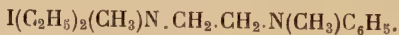


Avec le diméthylamino-1 benzylamino-2 éthane et l'iodure de méthyle, nous avons caractérisé trois produits :



Nous avons confirmé ce résultat en passant de (B) à (A) par neutralisation de la solution alcoolique de (B) par l'acide iodhydrique.

Le diéthylamino-1 phénylamino-2 éthane, traité par l'iodure de méthyle, forme le composé suivant, analogue à (B) :



Les autres produits de la réaction n'ont pas pu être caractérisés.

Dans ces trois exemples, l'iodure de méthyle a une action méthy-lante sur la fonction amine secondaire. Mais les autres expériences, réalisées avec des diamines différentes, ont donné, soit des produits incristallisables dans le cas des bases suivantes :



soit des corps solides, qui recristallisés maintes fois, ne donnent pas de chiffres satisfaisants à l'analyse. Dans ce dernier cas, il s'agit probablement d'un mélange de sels d'ammonium quaternaire de propriétés très voisines, dérivés des diamines :



Il semble donc que les règles d'addition des halogénures d'alcoyle sur les diamines ne présentent pas un caractère de généralité. C'est d'ailleurs ce que nous avons montré en utilisant des diamines bitertiaires symétriques : dans un travail ancien, Wedekind et Mayer (66) ont étudié le comportement des halogénures d'alcoyle sur les bases bitertiaires du type :



Les résultats obtenus par ces auteurs peuvent se résumer ainsi :

$n=2$	$\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	Pas de réaction.
$n=3$	$\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$	Réaction très lente.
$n=2$	$\text{R}'=\text{CH}_3$	Sel monoquaternaire.
$n=3$	$\text{R}'=\text{CH}_3$	Sel deux fois quaternaire très rapide.

Donc la réaction est d'autant plus rapide et va d'autant plus loin que n est plus grand et R' plus petit. Nous avons observé des faits comparables (20), que nous avons résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI



n	R	X	R''	Résultat
1	CH_3	Br	CH_3	Sel monoquaternaire à froid.
1	C_2H_5	I	C_2H_5	Décomposition : fixation de $2\text{IC}_2\text{H}_5$.
1	C_2H_5	Br	C_2H_5	Sel deux fois quaternaire à chaud.
2	C_2H_5	I	C_2H_5	Sel monoquaternaire à froid.
				Sel deux fois quaternaire à chaud.
3	C_2H_5	I	C_2H_5	Sel deux fois quaternaire à chaud.
				Mélange des deux sels à froid.
2	C_2H_5	Cl	$\text{CH}_2 \text{ CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}$	Sel monoquaternaire à froid.

Nous remarquons ainsi que, dans le cas particulier de $n=1$, la nature du dérivé halogéné joue un rôle essentiel sur la réaction. La température est toujours un facteur déterminant et, par elle, le solvant prend une grande importance ; dans l'éther, à bas point d'ébullition, on obtient, en général, le sel monoquaternaire. Cependant, toutes choses égales d'ailleurs, plus les deux azotes de la diamine sont éloignés l'un de l'autre (facteur n), plus la réaction est complète : les deux fonctions basiques ont tendance à se comporter indépendamment l'une de l'autre, lorsque n croît.

Expériences.

ACTION DE ICH_3 SUR $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$. — Le produit de la réaction de quantités stœchiométriques des deux réactifs dans l'alcool absolu est un produit sirupeux, de coloration brun rouge, incristallisable. Un dosage d'halogène effectué à titre indicatif a donné les chiffres suivants :

Anal. : Tr. o/o : I, 45,7-47,1. — Calc. pour $\text{I}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$: 49,2 ; $\text{I}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$: 46,65.

ACTION DE ICH_3 SUR $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. — Une solution de 5 g. de diamine dans 25 g. de méthyléthylcétone est additionnée en une fois de 4 g. d'iodure de méthyle : un échauffement se produit et le liquide se colore en rouge acajou. Après deux jours de repos, des cristaux « A » se déposent et forment des rosaces isolées dans le fond du récipient. Puis, le lendemain, des paillettes brillantes, blanches « B » précipitent ; on essore A + B et on chauffe dans la méthyléthylcétone jusqu'à dissolution de B. Les cristaux A non dissous sont repris par l'alcool à chaud.

Etude des cristaux A. — Recristallisés dans l'alcool à 95°, ils se présentent sous la forme d'aiguilles blanches, lentement solubles dans l'eau froide. Chauffés sur le bloc Maquenne, ils commencent à fondre vers 175° en se décomposant : par projection, ils fondent à 225° avec décomposition.

Anal. : Tr. o/o : N, 6,14 ; I, 56,55. — Calc. $(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{I}_2)$: N, 6,22 ; I, 56,5.

Etude des cristaux B. — On les recristallise dans la méthyléthylcétone en feuillets pailletés blanc-neige, ayant l'aspect de l'acide borique. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool éthylique. Par projection sur le bloc Maquenne, ils fondent à 137°-138° sans se décomposer. Ce corps est stable, non hygroscopique et possède une saveur amère prononcée.

Anal. : Tr. o/o : N, 8,39 ; I, 39,7. — Calc. $(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{I})$: N, 8,63 ; I, 39,5.

La solution-mère de la réaction initiale est évaporée au bain-marie : le résidu se compose d'un produit pâteux à réaction alcaline et de cristaux fins « C » qui sont essorés et recristallisés dans l'isopropanol. Ils fondent vers 210° avec décomposition.

Anal. : Tr. o/o : N, 6,72 ; I, 59,9. — Calc. $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{I}_2)$: N, 6,63 ; I, 60,2.

ACTION DE ICH_3 SUR $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$. — On opère en solution alcoolique et le produit de la réaction est solide et peut être recristallisé dans l'alcool : nous n'obtenons qu'une seule fraction cristallisée, contrairement à ce que nous avons observé dans les cas

précédents, mais le produit fond très mal vers 130° et les analyses ne correspondent pas à un corps pur.

Anal. : Tr. o/o : I, 60,6; 60,5; 60,6. — *Calc.* : I, 61,35 pour $I(C_2H_5)_2(CH_3)N.(CH_2)_3NHCH_3.IH$; I, 59,2 pour $I(C_2H_5)_2(CH_3)N.(CH_2)_3N(CH_3)_2IH$.

Les recristallisations répétées dans l'alcool puis dans la méthyléthylcétone n'améliorent aucunement les résultats des analyses qui demeurent voisins de 60,5 o/o.

ACTION DE ICH_3 SUR $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.NHC_5H_{11}$. — Nous avons effectué cette expérience en utilisant des quantités stœchiométriques de réactifs en solution dans la méthyléthylcétone ou dans l'alcool éthylique; le précipité, solide est recristallisé dans l'alcool en petits feuillets blancs fondant vers 150° - 155° .

Anal. : Tr. o/o : I, 56,1; 56,0; 56,3. — *Calc.* : I, 55,2 pour (diamine + $2ICH_3$); I, 57,2 pour (diamine + ICH_3).

ACTION DE ICH_3 SUR $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$. — En solution alcoolique ou cétonique, il se forme une huile incristallisable : la réaction est vive et dégage une importante quantité de chaleur.

ACTION DE ICH_3 SUR $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$. — L'addition de l'iodure de méthyle à la diamine en solution dans la méthyléthylcétone produit une huile qui cristallise après six mois de repos. Les cristaux sont recueillis et recristallisés dans la méthyléthylcétone en gros cristaux blancs fondant à 142° .

Anal. : Tr. o/o : N, 8,03; 8,15; 8,11. — *Calc.* pour $I(C_2H_5)_2(CH_3)N.CH_2.CH_2.N(CH_3)C_6H_5$: 8,04.

Tr. o/o : I, 36,47. — *Calc.* : I, 36,49.

Les autres produits formés dans la réaction n'ont pas pu être isolés à l'état pur.

CHAPITRE III

ACTION DES HALOGÉNURES D'ALCOYLE SUR LES URÉTHANNES ET LES AMIDES DE DIAMINES SECONDAIRES-TERTIAIRES

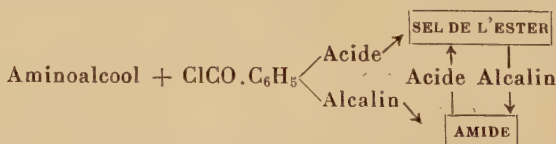
Nous avons observé, au cours de l'étude précédente, que les halogénures d'alcoyle se fixaient indifféremment sur les deux fonctions aminées des diamines secondaires-tertiaires; même dans le cas des diamines bitertiaires symétriques, il n'existe pas de règle permettant de prévoir le terme de la réaction. Ceci nous a amené à préparer les amides des diamines secondaires-tertiaires. De tels dérivés ne peuvent fixer l'halogénure d'alcoyle que sur la fonction amine tertiaire et, par

hydrolyse acide, nous pensions obtenir le sel du composé cherché. Mais cette dernière opération s'effectue seulement par chauffage avec un acide minéral étendu et, dans la majorité des cas, le produit de la réaction est très hygroscopique et n'est pas cristallisé.

Lors de la préparation des diamines dérivées de la novolamine, nous avons obtenu transitoirement des composés formylés que nous avons traités par un halogénure d'alcoyle avant d'en faire l'hydrolyse : c'est ainsi que le diéthylamino-1 benzyl (formyl) amino-4 pentane donne un chlorométhylate bien caractérisé ; l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique à chaud fournit un produit très hygroscopique et miscible aux alcools en toute proportion. Une analyse nous a montré que la molécule comportait deux chlores ionisables. Nous formons donc des composés ammoniums quaternaires qui possèdent deux chlores ionisables, mais nous ignorons si le second chlore provient d'un chlorhydrate ou d'un chlorométhylate. En effet, l'impossibilité de purifier les composés obtenus en raison de leurs propriétés ne nous permet pas de faire les analyses nécessaires à leur caractérisation.

Les autres dérivés de la novolamine nous ont donné des résultats comparables et les diamines de poids moléculaire moins élevé forment des dérivés ammoniums quaternaires incristallisables même avant l'hydrolyse.

Par ailleurs, des résultats intéressants ont été observés lors de la préparation des amides dérivés des diaminoalcools. Il est connu qu'un aminoalcool, traité par le chlorure d'acide en milieu acide, conduit au sel de l'ester. L'ester base n'est pas isolable et se transpose immédiatement en amide en présence d'un alcali. L'amide, traité par un acide, régénère le sel de l'ester. Schématiquement, nous pouvons représenter ces faits ainsi :

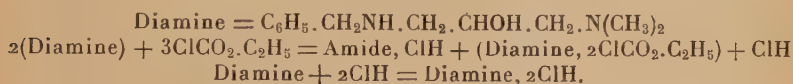


Les mêmes résultats sont observés avec les autres chlorures d'acide et avec le chlorocarbonate d'éthyle.

Or, E. Fourneau et Barrelet (6) ont décrit la préparation de l'uréthane de N-(méthyl-2 butanol-2) pipérazine comme s'effectuant aisément en milieu acide. En répétant cette expérience dans les mêmes conditions puis en milieu alcalin, nous avons obtenu le même composé, ce qui semblerait prouver que la fonction alcool tertiaire de ce diaminoalcool n'est pas estérifiable dans les conditions de la réaction. Nous préparons donc seulement l'amide et le changement de *pH* du milieu est insuffisant pour provoquer sa transposition en ester.

Nous avons eu également la possibilité de faire un essai avec le

diméthylamino-1 benzylamino-3 propanol-2 traité par le chlorocarbonate d'éthyle. Nous avons caractérisé 3 fractions : le dichlorhydrate de la base, un dérivé dans lequel 2 molécules de chlorocarbonate se sont fixées sur chacun des azotes et enfin l'amide. Cette réaction peut utilement être rapprochée de celle que nous avons étudiée dans le chapitre précédent et qui faisait intervenir l'iodure de méthyle et le N-(méthyl-2 butan ol-2) pipérazine.



La seconde fonction aminée d'un diaminoalcool introduit donc une perturbation dans la suite des réactions normales : en fixant l'acidité, elle permet la formation de l'amide dans les conditions théoriquement les moins favorables (milieu acide).

Expériences.

DIÉTHYLAMINO-1 FORMYLMÉTHYLAMINO-2 ÉTHANE. — On chauffe à l'ébullition pendant une heure un mélange de 4,05 g. de diéthylamino-1 méthylamino-2 éthane avec 1,50 g. d'acide formique pur à 98 o/o. Par distillation, on recueille le dérivé formylé ($E_{b,13} = 213^\circ$) qui se présente sous la forme d'un liquide sirupeux qui, placé dans un dessiccateur, se prend en une masse solide ($F = 40^\circ$), très hygroscopique, soluble dans l'alcool à froid et insoluble dans l'éther.

Anal. : Tr. o/o : N, 17,7. — Calc. ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ON}_2$) : 17,7.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE. — A froid et en solution alcoolique la réaction est lente et aboutit, après repos de 24 heures et évaporation de l'alcool, à un produit incristallisable, très hygroscopique.

HYDROLYSE. — Le composé précédent est agité avec du chlorure d'argent fraîchement préparé, puis il est hydrolysé par ébullition pendant 5 heures avec une solution chlorhydrique à 20 o/o. Les eaux acides sont évaporées au bain-marie sous pression réduite ; le résidu est repris par l'alcool pour faciliter l'élimination des dernières traces d'acide. L'alcool est évaporé : le produit restant est incristallisable et, après plusieurs mois de séjour dans un dessiccateur sur l'anhydride phosphorique, il présente l'aspect d'une masse vitreuse qui se liquéfie à l'air humide ; un dosage de chlore a été fait sur ce produit brut, qui semble montrer que nous sommes en présence d'un chlorhydrate de chlorométhylate.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 31,83. — Calc. ($\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$) : 32,71.

DIÉTHYLAMINO-1 FORMYLBENZYLAMINO-2 ÉTHANE. — L'addition de 1,8 g.

d'acide formique pur à 98 o/o à 8 g. de la diamine provoque une réaction vive : le mélange est mis à bouillir pendant une heure dans un petit ballon muni d'un réfrigérant. Le dérivé formylé est recueilli par distillation : $Eb_{14} = 191^{\circ}-195^{\circ}$.

Anal. : Tr. o/o : N, 11,6. — Calc. ($C_{14}H_{24}ON_2$) : 11,4.

L'iodure de méthyle en solution benzénique donne un produit non cristallisé et incristallisable.

DIÉTHYLAMINO-1 ÉTHOXYCARBONYL-ISOPROPYLAMINO-2 ÉTHANE. — L'uréthane est préparé par addition de chlorocarbonate d'éthyle, ajouté peu à peu, à la diamine, le milieu étant rendu constamment alcalin au tournesol par le carbonate de sodium sec. L'uréthane, extrait à l'éther, est purifié par distillation. $Eb_{13} = 135^{\circ}$. Rendement : 40 o/o.

Anal. : Tr. o/o : N, 12,2. — Calc. ($C_{12}H_{26}O_2N_2$) : 12,1.

Le produit résultant de l'action de l'iodure de méthyle est une huile qui n'a pas pu être cristallisée.

DIÉTHYLAMINO-1 FORMYLBENZYLAMINO-4 PENTANE. — 15 g. du dérivé formylé dans 70 cm³ d'éther sont traités par 8 g. d'iodure de méthyle ; un précipité huileux se dépose instantanément. Après contact de 2 heures, on lave à l'éther et sèche dans le vide : rendement : 22 g.

Ce dérivé iodé, mis en solution dans 60 g. d'eau est transformé en dérivé chloré par agitation avec du chlorure d'argent humide préparé à partir de 11,53 g. de nitrate d'argent pur. Après 24 heures, le précipité est filtré et lavé à l'eau.

La solution est un liquide incolore et inodore, à réaction acide à la phénolphthaléine ($pH < 8,3$) et alcaline au *p*-nitrophénol et au tournesol ($pH > 7$).

La distillation de l'eau sous pression réduite donne des mousses abondantes que nous n'avons pas pu éviter.

HYDROLYSE. — Nous ajoutons alors de l'acide chlorhydrique de façon à former une solution à 20 o/o environ et nous portons à l'ébullition pendant 6 heures.

Par distillation de l'eau acide sous pression réduite, nous recueillons un corps à aspect de miel qui est dissous dans de l'alcool éthylique. Celui-ci est évaporé sur le bain-marie et le résidu est placé pendant 3 heures dans une étuve à 100°. Enfin, il est séché dans un dessiccateur sous vide sur la potasse. Le produit obtenu ainsi est solide, excessivement hygroscopique, et il fixe l'alcool avec la plus grande facilité : lorsqu'il contient des traces de ce solvant, il a une consistance visqueuse rappelant celle de la mélasse. Il est insoluble dans la plupart des solvants organiques (éther, dioxanne, benzène, acétone,

méthyléthylcétone, acétate d'éthyle, tétrahydropyranne, etc...). Il se dissout dans l'acide acétique à froid.

Plusieurs dosages de chlore effectués sur le produit sec et non recristallisé nous ont fourni des chiffres assez différents de la théorie. Cependant, il est possible que le composé, impur, retienne encore un peu d'alcool.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 18,90-19,00-19,05. — *Calc.* ($C_{17}H_{32}N_2Cl_2$) : 21,19.

Calc. ($C_{17}H_{32}N_2Cl_2 + 1/2 C_2H_5OH$) : 18,78.

Nous avons vérifié qu'il y avait une fonction amine simplement salifiée par ClH. A cet effet, 1,64 g. du produit sec (une molécule) est dissous dans 10 cm³ d'alcool absolu et additionné d'une molécule (2,28 g.) d'une solution à 5 o/o de sodium dans l'alcool ; un précipité se forme instantanément (ClNa).

Après essorage, la moitié du filtrat est additionnée de 1,14 g. de la solution d'alcoolat de sodium. Il ne se forme pas de précipité ; la seconde fonction aminée n'est donc probablement pas salifiée par ClH.

La seconde moitié du filtrat est alors ajoutée à 2,04 g. (1 mol.) d'une solution à 10 o/o en poids de sulfure de carbone dans l'alcool absolu. Nous n'observons pas de réaction et, après plusieurs jours, la liqueur présente toujours une odeur forte de sulfure de carbone : nous verrons dans la suite que l'action du sulfure de carbone sur le diéthylamino-1 benzylamino-4 pentane est vive et le dithiocarbamate formé précipite rapidement à l'état cristallin. Cette réaction avec le sulfure de carbone est celle qu'utilise la méthode de séparation des bases d'après Hofmann et von Braun (74-79). Nous aurions donc toute raison de considérer qu'une réaction négative implique une absence de fonction aminée secondaire libre. Mais nous ne connaissons pas les propriétés du composé recherché et nous ne pouvons qu'enregistrer les résultats obtenus : comme nous n'avons pas pu recristalliser le produit, il ne nous est pas possible d'en donner la constitution exacte.

ACTION DU CHLOROCARBONATE D'ÉTHYLE SUR LE N-(MÉTHYL-2 BUTAN OL-2) PIPÉRAZINE. — 1° *En milieu acide.* — Selon E. Fourneau et Barrelet (6), nous obtenons le chlorhydrate qui, recristallisé dans l'alcool éthylique, fond à 172° sur le bloc Maquenne.

2° *En milieu alcalin.* — La réaction est faite à froid, en milieu rendu constamment alcalin par le carbonate de sodium. Par extraction à l'éther et distillation, on isole l'uréthane. $Eb_2 = 150^\circ$.

L'uréthane obtenu, mis en solution alcoolique, est additionné à froid d'une molécule de ClH (virage de l'hélianthine), puis d'une seconde molécule. Par évaporation, il reste un produit qui cristallise dans l'alcool à 95° en petits cristaux blancs fondant à 171°. Le point

de fusion du mélange avec le composé obtenu en milieu acide selon E. Fourneau et Barrelet ne marque pas d'abaissement.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 12,51-12,57. — *Calc.* ($C_{12}H_{25}O_3N_2Cl$) : 12,65.

S'il y avait eu transposition de l'amide en ester, les deux fonctions aminées auraient été salifiables, et nous aurions eu un dichlorhydrate : Cl o/o : *calc.* ($C_{12}H_{26}O_3N_2Cl_2$) : 22,4.

ACTION DE ICH_3 SUR LE N-ÉTHOXYCARBONYL N'-(MÉTHYL-2 BUTANOL-2) PIPÉRAZINE. — La réaction est effectuée à chaud, par ébullition pendant 3 heures de 3,5 g. d'iodure de méthyle avec 6 g. d'urétanne dans 20 cm³ d'alcool. L'alcool est évaporé, et le résidu est traité par le chlorure d'argent humide. L'eau est enfin distillée sur le bain-marie sous pression réduite. Il reste une masse brune incristallisable, qui est chauffée à l'ébullition pendant 2 heures avec une solution de ClH à 20 o/o. Il ne précipite pas de chlorocarbonate d'éthyle.

Après évaporation de l'eau au bain-marie, nous obtenons un corps incristallisable qui est séché le mieux possible dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Des dosages de chlore effectués sur cette masse pâteuse nous montrent qu'il y a deux atomes de chlore ionisable sur la molécule et que le groupe éthoxycarbonyl a estérifié la fonction alcool.

Anal. : Tr. o/o : Cl, 22,08-21,95. — *Calc.* ($C_{13}H_{28}O_3N_2Cl_2$) : 21,45 ; ($C_{10}H_{24}ON_2Cl_2$) : 27,41.

Un chauffage prolongé avec un excès de ClH a donc été nécessaire pour réaliser la transposition de l'amide en ester ; d'ailleurs, il est possible qu'il s'agisse d'une véritable hydrolyse suivie d'une estérification corrélative de la fonction alcool.

TROISIÈME PARTIE

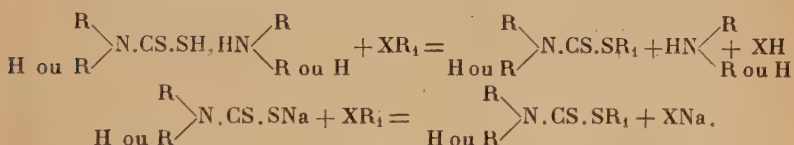
ESTERS DES ACIDES DITHIOCARBAMIQUES ET AMINODITHIOCARBAMIQUES

Les acides dithiocarbamiques se forment aisément par simple mélange, en solution étherée ou alcoolique, de quantités équimoléculaires d'amine primaire ou secondaire et de sulfure de carbone (6). Les premiers composés étudiés furent les dérivés des monoamines, le premier terme résultant de la combinaison de l'ammoniaque avec le sulfure de carbone : $H_2N.CS.SH$. Le remplacement par des restes aliphatiques ou aromatiques des deux hydrogènes liés à l'azote conduit à la série des acides dithiocarbamiques : ceux-ci sont carac-

térisés par le groupe $=N.CS.S-$. Ils forment des sels et, en particulier, le sel de l'amine utilisée.

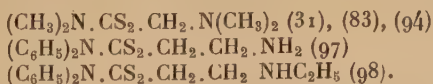
Delépine (23) et von Braun (10) ont décrit un grand nombre de sels métalliques de ces acides que l'on prépare par double décomposition entre un sel de métal lourd et le dithiocarbamate d'alcali ou d'amine.

Delépine (22) a également préparé et décrit les esters des acides dithiocarbamiques résultant de l'action des halogénures d'alcoyle sur les dithiocarbamates d'amine ou d'alcali :



Ces esters sont des liquides en général, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques, stables vis-à-vis des acides et des alcalis, distillables sans décomposition. Ils n'ont pas de propriétés acides ou basiques.

Plusieurs auteurs ont cherché à rendre ces produits solubles dans l'eau par l'introduction d'une fonction acide organique sur l'une des chaînes liées à l'azote. Les composés ainsi obtenus par Fourneau (34), Körner (56), E. Fischer (30) sont peu stables en général. Mais si le radical de l'ester comporte une fonction amine, le corps sera soluble sous forme de chlorhydrate, par exemple. De tels dérivés ont été préparés comme agents de vulcanisation du caoutchouc. On connaît ainsi :

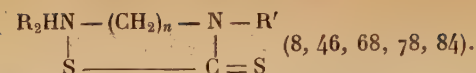


Nous avons pensé que nous pourrions préparer des corps utilisables physiologiquement en choisissant des radicaux R_1 basiques. De formule générale :



ces dérivés sont distillables sans décomposition à l'état de bases et forment des sels (iodhydrates, chlorhydrates, iodométhylates) stables et bien cristallisés. Ils s'obtiennent aisément par action des amines chlorées soit sur l'acide dithiocarbamique, soit sur son sel de sodium.

Les diamines présentant au moins une fonction aminée primaire ou secondaire réagissent de la même façon que les monoamines avec le sulfure de carbone. Les acides ainsi préparés forment des sels internes en effectuant une neutralisation intramoléculaire et il est logique de leur attribuer une formule analogue à celle des amino-acides.



Ces composés, véritables thioacides aminés, ont été décrits par : Hofmann (50) (éthylènediamine), Ristenpart (73) (diéthylamino-aminoéthane), Schacht (76) (triméthylènediamine), Strack (81) (tétra- et pentaméthylène diamine), Zaklova (86) (diamino-2,3 butane), Schinzel et Mlle Benoit (8) (qui ont étudié plusieurs dérivés et leurs sels métalliques), Lob (61) (bisbenzylaminoéthane), Ryohei Oda et Mokudai (67) (hexaméthylènediamine); enfin, un brevet (97) cite le dithiocarbamate de diphenylamino-aminoéthane, et un autre (96) celui du diéthylamino-1 amino-4 pentane.

Renouf (72) a préparé le dérivé de la N-méthylhydrazine et Losanitsch (62) un ester de formule : $\text{CH}_3\text{S}_2\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3))_2\text{CS}_2\text{CH}_3$.

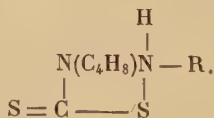
Des auteurs russes (52) ont décrit également un bisdithiocarbamate de l'éthylènediamine; sous forme de sel de sodium, c'est un corps stable, qui, traité par le chlorocarbonate d'éthyle, fournit l'ester biséthoxycarbonyl.

Les diamines cycliques ont été moins étudiées (42, 68, 84, 2, 17). Nous rangerons à part le cas de la pipérazine dont un composé d'addition avec le sulfure de carbone a été préparé par Schmidt et Wichmann (78) en 1891 — puis par Herz (44). L'étude en a été reprise par Charonnat (15) qui admet que la combinaison présente un groupement :



Selon cet auteur, la grande insolubilité du corps formé s'expliquerait par une polymérisation de la molécule; Charonnat lui a attribué le nom de thioïde. Les propriétés du thioïde rendent très improbable la structure d'un acide dithiocarbamique.

Les pipérazine mono N-substituées fournissent également des combinaisons avec le sulfure de carbone qui ont été décrites par quelques auteurs : E. Fourneau (6), Prelog et Stepan (71), Boyle et collaborateurs (9) comme étant des acides dithiocarbamiques du type suivant :



Par ailleurs, ainsi que Charonnat l'a constaté, le thioïde forme seulement un sel monosodique : en additionnant celui-ci d'iodure de méthyle, nous avons obtenu un corps ayant les propriétés d'un ester méthylique d'un acide dithiocarbamique.

L'action des halogénures d'alcoyle sur les acides amino-dithiocar-

bamiques n'a pas été étudiée : nous avons été amenés à rechercher si l'iodure de méthyle, par exemple, ouvrait le cycle d'un tel acide à la façon d'un hydracide. Selon les diamines, il se produit ou non une réaction : si celle-ci a lieu, il y a toujours formation de l'ester méthyllique. Nous avons décrit ainsi un certain nombre d'esters d'acides amino-dithiocarbamiques qui sont des liquides ou parfois des solides, distillables sans décomposition à l'état de bases, et dont les sels sont cristallisés. Les mêmes résultats peuvent être obtenus en faisant agir les dérivés halogénés sur les amino-dithiocarbamates de sodium : il y a remplacement du métal alcalin par le reste alcoylé.

Depuis les travaux de Schinzel et Mlle Benoit, on connaît les amino-dithiocarbamates de métaux lourds : on les prépare par double décomposition avec un sel de métal lourd. Ainsi, un acide dithiocarbamique dissout l'iodure d'argent et il faut chauffer pour précipiter IAg. Mais il ne dissout pas INa. Nous pensions que l'addition d'iodure de méthyle à une solution alcoolique ou étherée d'un sel d'argent nous donnerait l'iodométhylate de l'aminodithiocarbamate d'argent. Il se produit effectivement une réaction et un précipité vivement coloré en général se dépose : celui-ci qui contient du soufre, de l'iode et de l'argent est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques. Il prend rapidement une coloration brune puis noire. Cette masse noire comprend un produit résineux soluble dans l'éther, du sulfure d'argent et un résidu insoluble dans l'éther et soluble dans l'eau. Il ne nous a pas été possible de déterminer la nature des composés dans cette décomposition.

Donc, les acides amino-dithiocarbamiques se comportent comme les acides dithiocarbamiques vis-à-vis des dérivés halogénés ; mais les sels de métaux lourds des premiers nommés sont beaucoup moins stables que ceux des seconds et, en particulier, sont décomposés par les halogénures d'alcoyle en $S\text{Ag}_2$ et en un produit incristallisable soluble dans l'éther.

PRÉPARATION DES ESTERS. — Les esters des acides dithiocarbamiques peuvent être obtenus de trois manières différentes :

1° Si l'halogène de l'halogénure d'alcoyle est suffisamment labile, la réaction est possible sans l'emploi de solvant. La simple trituration des deux réactifs donne des rendements quantitatifs (Méthode 1).

2° Dans tous les cas, on peut faire agir le dérivé halogéné sur le dithiocarbamate de sodium préparé par dissolution de l'acide dans une solution de sodium dans l'alcool absolu ; avec un dérivé chloré ou bromé, on observe immédiatement un précipité de ClNa ou de BrNa . Après filtration et distillation de l'alcool, on reprend par l'eau et on extrait la base à l'éther ; les rendements sont bons (Méthode 2).

3° Enfin, dans certains cas, la réaction se produit par chauffage de la solution alcoolique de l'acide dithiocarbamique avec le dérivé halogéné (Méthode 3).

CHAPITRE I

ESTERS DES ACIDES DITHIOCARBAMIQUES R₂N.CS.SR'

TABLEAU VII

R	R'	Base ou sel	Méthode	Base		Sel	Cl o/o		N o/o		S o/o		Obs.	N°
				Eb.	p	F.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
CH ₃	CH ₃ .CH ₂ .N(CH ₃) ₂	Base 2	3	173°	19	139°	15,58	15,54	15,46	15,53	27,85		(1)	2 635 F
CH ₃	CH ₃ .CH ₂ .N(C ₂ H ₅) ₂	Base 3	3	153°-157°	0,3				12,25	12,15				
CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ .N(CH ₃) ₂	Base 3	3			146°5'-47°			13,39	13,24				
C ₂ H ₅	CH ₃ .CH ₂ .N(CH ₃) ₂	ClH 3	3			144°-145°	13,89	13,75	10,96	10,91	24,95	25,30	(2)	2 651 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CH ₂ .N(C ₂ H ₅) ₂	ClH 3	3			126°5'	14,63	14,50					(3)	2 638 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CH ₂ .N(C ₂ H ₅) ₂	ClH 3	3			107°	13,89	13,72	10,96	10,85	24,95	24,85	(4)	2 633 F
C ₂ H ₅	CH(CH ₃)CH ₂ .N(CH ₃) ₂	ClH 3	3			133°	12,47	12,35					(5)	2 622 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CH ₂ .N(CH ₃) ₂	Base 3	3	163°	0,2		13,12	12,92	10,10	10,16			(6)	2 634 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CH ₂ .N(C ₂ H ₅) ₂	ClH 3	3			92°5'-93°	11,36	11,25	8,96	8,65	20,48	20,71	(7)	2 639 F
C ₂ H ₅	CH(CH ₃)CH ₂ .N(CH ₃) ₂	Base 2	3	167°-169°	0,2	92°	10,41	10,49	9,18	9,27			(8)	2 637 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CO ₂ .C ₂ H ₅	Base 2	3	162°-164°	0,2	93°	14,87	14,90	8,21	7,98	18,76	18,90	(9)	2 636 F
C ₂ H ₅	CH ₃ .CO ₂ .C ₂ H ₅	ClH 3	3			49°			9,27	9,33	27,23	26,96	(10)	2 670 F

(1) Base solide et fondant à 40° par fusion instantanée sur le bloc Maquenne.

(2) Le chlorhydrate est soluble dans les alcools à froid, l'acétone, le chloroforme, le dioxanne.

(3) Chlorhydrate très soluble dans les alcools et les cétones. Sur le bloc Maquenne, se ramollit sans fondre à 130° par projection. T. mesurée en tube de Thiele.

(4) Chlorhydrate soluble en toute proportion dans les alcools; soluble à chaud dans le benzène.

(5) Base d'odeur puante. Chlorhydrate très soluble à froid dans les alcools et les cétones.

(6) Chlorhydrate très soluble dans les alcools, CHCl₃, CCl₄, cétones, benzène, dioxanne, etc...

(7) Base d'odeur puante. Chlorhydrate très soluble à froid dans la plupart des solvants organiques.

(8) Aiguilles blanches, inodores, solubles dans les solvants organiques usuels et dans la soude: C o/o : calc. 45,95. Tr. 46,40. H o/o : calc. 7,23. Tr. 7,25.

CHAPITRE II

ESTERS DES ACIDES AMINO-DITHIOCARBAMIQUES (1)

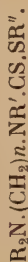


TABLEAU VIII

R	R'	R''	n	Base ou sel	Méthode de préparation	Base	Sel	Clt o/o	N o/o	S o/o	Formule brute	Obs.	N°
				Eb.	p	F.	Solvant	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	Base ClH	2	168°	20	15,53	15,44	14,58	14,60	(2)	2 668 F
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	2	Base ClH	1	179°-0	19	12,25	12,20	12,25	12,20	(3)	2 606 F
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	2	Base ClH	1	185°	19	13,84	13,91	13,72	13,56	(4)	2 664 F
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CH = CH ₂	2	Base ClH	2	200°	22	10,91	10,59	10,91	10,59	(5)	2 665 F
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ CH = CH ₂	2	Base ClH	1	188°	21	11,38	11,40	11,38	11,40	(6)	2 664 F
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	2	Base ClH	2	189°	20	9,91	10,00	9,91	10,00	(7)	2 665 F
C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	2	Base ClH	2	193°	20	11,28	11,37	11,28	11,37	(8)	2 665 F
C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	2	Base ClH	2	193°	20	9,84	9,91	9,84	9,91	(9)	2 665 F

(1) Les acides amino-dithiocarbamiques sont décrits dans la suite.

(2) La base est un liquide incolore à odeur désagréable de chou cuit.

(3) Chlorhydrate recristallisé en petites paillettes brillantes rappelant l'acide borique.

(4) Chlorhydrate recristallisé en petits cristaux blancs, très soluble dans l'éthanol et les cétones.



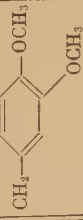
(5) Fines aiguilles cotonneuses, très solubles dans les alcools à chaud, insoluble dans l'acétate d'éthyle.

(6) Base de couleur jaune pâle à odeur puante alliée.

(7) Petites aiguilles blanches, inodores, solubles à froid dans le méthanol et à chaud dans l'éthanol.

(8) Cristaux très solubles dans les alcools à froid.

Acides et esters du type : $(C_3H_5)_2N.(CH_2)_3CH(CH_3)NR'.CS.SR''$.

R'	R''	Esters		Acides		C o/o		H o/o		N o/o		S o/o		Formule brute	Obs.
		Eb.	p	F.	Solvant	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
$CH_3C_6H_5$ $CH_2C_6H_5$ C_3H_5 C_3H_5 C_3H_5 C_3H_5	H CH ₃ H CH ₃ $n-C_7H_{13}$ $n-C_7H_{13}$	210°	0.4	151°(déc.) 120°	Ethanol Isopropanol	63,90 56,52	63,51 56,18	8,87 10,14	8,85 10,25	8,64 10,68	8,70 10,72	19,75 24,42	19,50 23,95	$C_{17}H_{31}N_2S_2$ $C_{18}H_{30}N_2S_2$ $C_{19}H_{29}N_2S_2$ $C_{13}H_{28}N_2S_2$ $C_{17}H_{36}N_2S_2$ $C_{19}H_{40}N_2S_2$	(21) (22) (23) (21)
	H			128°	Ethanol					7,90	7,65	17,51	17,72	$C_{18}H_{30}ON_2S_2$	(25)
	H			168°	Ethanol					7,29	7,29	16,66	16,85	$C_{19}H_{32}O_2N_2S_2$	(26)
	$n-C_4H_9$	278-0	17							6,36	6,29	14,54	15,00	$C_{23}H_{40}O_2N_2S_2$	

(21) Par chauffage continu sur le bloc Maquenne, commence à fondre à 110°.

(22) Réaction très vive ; liquide à forte viscosité, et à odeur de poireau.

(23) Petits cristaux jaunes inodores, commençant à fondre vers 80° par chauffage continu.

(24) Huile jaune pâte, à odeur de chou cuit.

(25) Petits cristaux prismatiques de couleur chamois clair ; par chauffage continu, fond à 91° (décomposition).

(26) Cristaux jaunâtres solubles dans l'alcool éthylique à chaud, insolubles dans l'eau.

Acides amino-dithiocarbamiques $R_3N.(CH_2)_2.NR'.CS.SH.$

R	R'	F.	Solvant	N o/o		S o/o		N°	Formule brute	Observations
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
C_2H_5	CH_3	143° déc.	Méthanol	13,6	13,45	31,12	31,20		$C_8H_{18}N_2S_2$	Préparé par Schinzel (8). Nous avons employé l'alcool absolu, comme solvant de la préparation.
C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	136°	Méthanol	11,95	11,78	27,35	27,45	2 667 F	$C_{10}H_{22}N_2S_2$	Produit blanc se décomposant en quelques jours.
C_2H_5	C_2H_5	135° déc.	Ac. éthyle			29,09	28,90		$C_9H_{20}N_2S_2$	Par chauffage continu, se décompose à 112° .

CHAPITRE III

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR LE SEL D'ARGENT
D'UN ACIDE AMINO-DITHIOCARBAMIQUE

Nous avons utilisé le dithiocarbamate (sel interne) du diéthyl-amino-1 éthylamino-2 éthane (11 g. ou 1/20 molécule) dont nous avons fait le sel d'argent par action du chlorure d'argent, en solution alcoolique, préparé à partir de 8,5 g. de nitrate d'argent. Le chlorure d'argent en suspension dans l'alcool absolu est agité avec l'acide dithiocarbamique; la solution se colore en jaune et le chlorure d'argent se dissout.

Par addition de 50 cm³ de solution d'alcoolat à 23 g. de sodium par litre, il précipite du chlorure de sodium qui est essoré, lavé à l'alcool absolu et séché (obtenu 2,5 g.). La solution alcoolique, jaune-orangé, est traitée par 7,1 g. d'iodure de méthyle. Après quelques minutes, il se dépose un précipité de couleur orangée, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque, l'éther, le chloroforme, les cétones et l'acétate d'éthyle. Il est un peu soluble dans l'alcool bouillant et ne précipite pas par refroidissement.

Le précipité est essoré et séché (obtenu 15 g.) et soumis aux essais qualitatifs suivants :

1° Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il dégage des vapeurs violettes d'iode.

2° Il est mis à bouillir avec l'acide nitrique jusqu'à cessation d'émission de vapeurs nitreuses : le liquide est décanté et additionné d'acide chlorhydrique dilué ; il se forme un précipité blanc qui est décanté et lavé à l'eau. Il est soluble dans l'ammoniaque à froid (ClAg). Le composé contient donc de l'argent.

3° Il renferme du soufre : par oxydation nitrique et addition de chlorure de baryum, le sulfate de baryum précipite.

Après quelques instants, le produit, orangé, prend une coloration marron, puis bistre de plus en plus foncé; en quelques heures, il devient noir brillant, en même temps que la masse se contracte et s'agglomère. Ce produit noir, repris par l'éther, laisse un résidu métallique noir, insoluble, que nous avons caractérisé comme étant du sulfure d'argent (solubilité dans le cyanure de potassium). La solution éthérée abandonne par évaporation un produit visqueux, noir, insoluble dans l'eau et incristallisable.

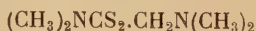
QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE PHYSIOLOGIQUE ET BACTÉRIOLOGIQUE

Les dérivés de l'acide dithiocarbamique sont connus depuis très longtemps comme accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc (13, 77, 75, 104) : c'est ainsi qu'ont été préconisés les sels de zinc, de plomb, de fer, etc., des acides diméthyl-, diéthyl- et monoéthyl-dithiocarbamique et l'hexaméthylène dithiocarbamate de métal ou d'alcoyle (90, 91). Enfin, des produits variés dérivés des dithiocarbamates ont été essayés dans ce domaine et ont fait l'objet de recherches nombreuses.

A côté des travaux effectués sur les dithiocarbamates pour leur trouver des emplois comme résines synthétiques (67, 93, 95), comme antioxydants (92) ou comme réactifs analytiques du cuivre (4), du fer (40) ou d'autres métaux (69), nous indiquerons brièvement les nombreuses et récentes applications des sels de cuivre, de fer ou de zinc des dialcoyl-dithiocarbamates en agriculture pour lutter contre les affections des végétaux (47).

Cependant, depuis quelques années, des recherches ont été poursuivies sur les propriétés insecticides, fongicides (21) et phytocides de cette série de composés et nous citerons particulièrement à ce sujet l'emploi de :



comme insecticide.

Corrélativement à ces essais, quelques études physiologiques ont été faites sur les dérivés de l'acide dithiocarbamique ou sur des composés voisins. Ainsi, Cannoni de Degiorgi (14) décrit les propriétés hyperglycémiantes de dithiocarbamates et, récemment, des auteurs danois (41, 60) ont préconisé l'emploi du tétraéthyldisulfure de thiuram comme antialcoolique.

Cependant, il semble bien que ce soit comme bactériostatiques ou comme bactéricides que ces composés aient l'action la plus remarquable. La Dupont de Nemours C^o (88, 89) étudie les propriétés bactéricides des sels métalliques et des esters des dialcoyl-dithiocarbamates, et Everitt et Sullivan (28) relatent plus particulièrement les actions bactériostatiques et bactéricides du diéthyl-dithiocarbamate de sodium.

D'après C. R. Miller et W. O. Elson (26), l'activité antibactérienne des sels métalliques des dithiocarbamates serait notable, principale-

ment en ce qui concerne les dérivés de la diméthyl- et de la diéthylamine. D'après ces auteurs, les dérivés des amines supérieures ont une activité d'autant plus faible que les chaînes alcoylées substituées à l'azote sont plus lourdes. Citons, enfin, les recherches faites par A. Goth et F. J. Robinson (38) sur les sels de sodium ou de bismuth de nombreux dithiocarbamates. Ces composés posséderaient une activité bactériostatique sensible sur le *Staph. aureus*.

Nous avons ainsi fait l'essai de nos esters d'acides dithiocarbamiques, tant au point de vue physiologique que bactériologique. L'étude physiologique devait nous permettre de juger de la toxicité et de l'action éventuelle sur l'animal.

TOXICITÉ

La toxicité a été déterminée sur la souris par voie sous-cutanée. L'intoxication se manifeste par des phénomènes d'excitation. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. La toxicité est exprimée en milligrammes par kilogramme. C'est la dose léthale : 50 o/o.

Formules	N ^{os}	D. L. 50 en mg./kg. (souris)
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{ClH}$	2 635 F	250
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{ClH}$	2 651 F	150
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{ClH}$	2 638 F	150
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{ClH}$	2 633 F	300
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{ClH}$	2 622 F	250
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{ClH}$	2 634 F	15
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{ClH}$	2 639 F	500-600
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{ClH}$	2 637 F	> 500
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2 \cdot (\text{CH}_2)_9\text{CH}_3, \text{ClH}$	2 645 F	> 1 000
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ClH}$	2 640 F	500
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, 2\text{ClH}$	2 643 F	500-600
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2 \cdot \text{CH}_3, \text{IH}$	2 609 F	800

Ces chiffres nous indiquent la toxicité très faible des composés 2 639 F, 2 609 F, 2 640 F, 2 643 F et surtout 2 645 F. Les esters des acides amino-dithiocarbamiques semblent beaucoup moins toxiques que ceux des acides dithiocarbamiques.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES

Activité analgésique. — Quelles que soient les doses administrées, les composés examinés sont totalement dépourvus de cette activité.

Activité antihistaminique. — Ils sont sans effet vis-à-vis de l'asthme provoqué chez le cobaye par inhalation d'aérosols d'histamine ; les doses utilisées varient de 10 à 20 mg./kg. par voie sous-cutanée.

Action sur la pression artérielle du chien. — Les produits ont été administrés par voie veineuse à des chiens chloralosés, atropinisés, bi-vagotomisés et soumis à la respiration artificielle. Ils sont sans action sur l'hypertension adrénalinique ainsi que sur l'hypotension acétylcholinique. Nous avons cependant remarqué l'apparition d'une hypotension, accompagnée de bradycardie dans les cas suivants :

Composés	Dose mg./kg. i. v.	Hypotension mesurée cm. Hg	Durée en minutes
2 611 F	10	5	2
	20	8	10
2 633 F	10	7	15
2 622 F	10	8	15

Les autres esters, à des doses de 10 à 20 mg./kg. i.-v., ne donnent que de faibles crochets hypotenseurs avec retour immédiat à la normale.

Activité spasmolytique sur l'intestin isolé du lapin. — Vis-à-vis de l'acétylcholine, les seuls composés actifs sont 2 651 F, 2 622 F, 2 634 F, 2 633 F. Leur activité spasmolytique varie de 1/6 de celle du chlorhydrate de propylphénylacétate de diéthylaminoéthanol pour 2 651 F au 1/50 pour 2 633 F. Les autres composés sont inactifs.

Activité antimicrobienne. — Deux séries d'essais ont été faites successivement : la première a porté sur le colibacille en milieu synthétique et le bacille de Koch en milieu homogène d'Arloing. Les résultats obtenus nous ont conduit à essayer les composés sur plusieurs souches de bacilles de Koch virulentes pour l'homme dont une streptomycino-résistante. Les propriétés bactériostatiques d'un au moins de ces produits (2 645 F) sont remarquables. Le tableau ci-après résume l'activité antimicrobienne des corps étudiés ; les chiffres indiqués sont les dilutions maxima actives.

Nous constatons donc l'activité notable des produits 2 637 F, 2 645 F et 2 640 F sur le bacille de Koch en milieu homogène d'Arloing. Or, ces composés sont ceux-là même qui furent trouvés les moins toxiques.

Produits	Colibacille	B. K. Arloing
2 635 F	1/3 000	1/3 000
2 651 F	»	»
2 638 F	»	»
2 633 F	»	1/3 000
2 622 F	»	»
2 634 F	»	»
2 670 F	1/3 000	»
2 639 F	»	1/30 000
2 637 F	»	1/100 000
2 645 F	1/3 000	1/3 000 000
2 640 F	1/10 000	1/100 000
2 643 F	1/3 000	1/3 000

Vis-à-vis d'une souche streptomycino-résistante (souche F₀), ces trois mêmes composés se sont révélés bactériostatiques à des concentrations variant entre 30 et 120 γ/cm^3 soit de $30 \cdot 10^{-6}$ à $120 \cdot 10^{-6}$, selon les produits et les essais. Des essais comparatifs ont été effectués avec l'acide *p*-aminosalicylique (PAS) et la streptomycine sur une souche H 37 RV ordinaire et sur la souche F₀.

Produits	Souche H 37 RV	Souche F ₀
P.A.S.	216 γ/cm^3	352 γ/cm^3
Streptomycine	0,54 γ/cm^3	540 γ/cm^3

Evidemment, ces essais ont tous eu lieu *in vitro* et les chiffres obtenus sont comparables dans ces seules conditions.

CONCLUSIONS

Nous avons examiné, au point de vue chimique, deux problèmes très différents que posent les diamines secondaires-tertiaires : la formation des sels d'ammonium quaternaire sur l'azote tertiaire, d'une part, la similitude du comportement vis-à-vis du sulfure de carbone de l'azote secondaire d'avec les monoamines secondaires, d'autre part.

La question des ammoniums quaternaires n'est pas résolue, bien que nous ayons multiplié les expériences et varié les modes opératoires. Les résultats tous négatifs auxquels nous avons été conduits nous permettent de douter de la stabilité et peut-être même de l'existence des sels d'ammonium quaternaire recherchés.

Cependant, par suite de la nature des dérivés formés au cours de quelques-unes de ces réactions, nous avons parfois pu en faire une étude complète. Nous avons pu constater ainsi que l'iodure de méthyle se comporte comme un alcoylant vis-à-vis de l'azote secondaire.

Par ailleurs, les transpositions amides-esters observées avec les aminoalcools n'ont pas lieu dans les conditions habituelles avec les diaminoalcools.

Une incursion dans le domaine des diamines bitertiaires symétriques nous a montré que ces bases avaient une tendance d'autant plus marquée à former le sel deux fois ammonium quaternaire que les azotes, toutes choses égales d'ailleurs, étaient plus éloignés l'un de l'autre.

La combinaison des diamines secondaires-tertiaires avec le sulfure de carbone donne les acides amino-dithiocarbamiques ou, plutôt, le sel interne, dont nous avons préparé et décrit les esters. La similitude de ces corps avec les composés analogues issus des monoamines est totale : les acides forment des sels métalliques, en particulier. Le métal des sels alcalins est remplaçable par un radical alcoyle pour donner un ester. Mais un halogénure d'alcoyle se combine avec un amino-dithiocarbamate de métal lourd (Ag...) et le produit résultant se décompose spontanément en quelques heures et libère SAg_2 : dans ce cas, le métal lourd n'est pas remplaçable par un alcoyle.

Enfin, les esters des acides amino-dithiocarbamiques, solubles à l'état de sels, se sont avérés remarquablement peu toxiques sur l'animal et notablement actifs sur le bacille de Koch *in vitro*, même streptomycino-résistant : les composés les plus intéressants à cet égard sont ceux à poids moléculaire élevé, et à chaîne carbonée longue. L'activité la plus grande observée est celle du diéthylamino-1 éthyl (éthylthiocarbamate de décyle)-2 (chlorhydrate) qui est inhibiteur du bacille de Koch *in vitro* pour une dilution de 1/3 000 000.

Au cours de ce travail, nous avons préparé les composés suivants qui, à notre connaissance, n'étaient pas signalés dans la littérature chimique. Les diamines, autres que celles dérivées du diéthylamino-1 amino-4 pentane, sont parfois cependant implicitement comprises dans des brevets de l'I. G. Farbenindustrie.

Diamines :

Diméthylamino-1 isopropylamino-2 éthane ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$).

Diméthylamino-1 éthylamino-2 éthane ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$).

Diéthylamino-1 isopropylamino-2 éthane ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2$).

Diéthylamino-1 éthylamino-3 propane ($\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2$).

Diéthylamino-1 *n*-pentylamino-3 propane ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2$).

Diéthylamino-1 éthylamino-4 pentane ($\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2$).

Diéthylamino-1 (diméthoxy-3,4 benzyl) amino-4 pentane ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$).

Triamines :

Bis-(diméthylamino éthyl) méthylamine ($C_9H_{23}N_3$).
 Bis-(diéthylamino éthyl) méthylamine ($C_{13}H_{31}N_3$).
 Bis-(diéthylamino éthyl) éthylamine ($C_{14}H_{33}N_3$).
 Bis-(diéthylamino éthyl) isopropylamine ($C_{15}H_{35}N_3$).
 Bis-(diéthylamino éthyl) benzylamine ($C_{20}H_{35}N_3$).

Dérivés formylés et uréthannes :

Diéthylamino-1 méthyl-formylamino-2 éthane ($C_8H_{18}ON_2$).
 Diéthylamino-1 benzyl-formylamino-2 éthane ($C_{14}H_{22}ON_2$).
 Diéthylamino-1 éthyl-formylamino-4 pentane ($C_{12}H_{26}ON_2$).
 Diéthylamino-1 benzyl-formylamino-4 pentane ($C_{17}H_{28}ON_2$).
 Diéthylamino-1 (o-méthoxybenzyl)-formylamino-4 pentane ($C_{18}H_{30}O_2N_2$).
 Diéthylamino-éthyl (isopropyl)-uréthanne ($C_{11}H_{26}O_2N_2$).

Bases de Schiff :

Diéthylamino-1 éthylimino-4 pentane ($C_{11}H_{25}N_2$).
 Diéthylamino-1 (o-méthoxybenzyl)-imino-4 pentane ($C_{17}H_{29}ON_2$).
 Diéthylamino-1 (diméthoxy-3,4 benzyl)-imino-4 pentane ($C_{18}H_{31}O_2N_2$).

Acides amino-dithiocarbamiques :

(Diéthylamino éthyl) isopropyl dithiocarbamique (acide) ($C_{10}H_{22}N_2S_2$).
 (Diéthylamino éthyl) éthyl dithiocarbamique (acide) ($C_9H_{20}N_2S_2$).
 Acide dithiocarbamique du diéthylamino-1 éthylamino-4 pentane ($C_{12}H_{16}N_2S_2$).
 Acide dithiocarbamique du diéthylamino-1 benzylamino-4 pentane ($C_{17}H_{28}N_2S_2$).
 Acide dithiocarbamique du diéthylamino-1 (o-méthoxybenzyl) amino-4 pentane ($C_{18}H_{30}ON_2S_2$).
 Acide dithiocarbamique du diéthylamino-1 (diméthoxy-3,4 benzyl) amino-4 pentane ($C_{19}H_{32}O_2N_2S_2$).

Esters des acides dithiocarbamiques :

N-diméthyl dithiocarbamate de β -diéthylamino éthane ($C_9H_{20}N_2S_2$).
 N-diméthyl dithiocarbamate de β -diméthylamino isopropane ($C_8H_{18}N_2S_2$).
 N-diéthyl dithiocarbamate de β -diméthylamino éthane ($C_9H_{20}N_2S_2$).
 N-diéthyl dithiocarbamate de β -diéthylamino éthane ($C_{11}H_{24}N_2S_2$).
 N-diéthyl dithiocarbamate de β -diméthylamino isopropane ($C_{10}H_{22}N_2S_2$).
 N-dibutyl dithiocarbamate de β -diméthylamino éthane ($C_{13}H_{28}N_2S_2$).
 N-dibutyl dithiocarbamate de β -diéthylamino éthane ($C_{15}H_{32}N_2S_2$).
 N-dibutyl dithiocarbamate de β -diméthylamino isopropane ($C_{14}H_{30}N_2S_2$).
 N-diéthyl dithiocarbamate S-éthoxycarbonyle ($C_8H_{16}O_2N_2S_2$).

Esters des acides aminodithiocarbamiques :

N-(diméthylaminoéthyl méthyl) dithiocarbamate de méthyle ($C_7H_{16}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl méthyl) dithiocarbamate de méthyle ($C_9H_{20}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl méthyl) dithiocarbamate d'éthyle ($C_{10}H_{22}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl méthyl) dithiocarbamate d'allyle ($C_{11}H_{22}N_2S_2$).

- N-(diéthylaminoéthyl méthyl) dithiocarbamate de benzyle ($C_{15}H_{24}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl isopropyl) dithiocarbamate de méthyle ($C_{11}H_{24}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl isopropyl) dithiocarbamate d'éthyle ($C_{12}H_{26}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl isopropyl) dithiocarbamate d'allyle ($C_{13}H_{26}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl isopropyl) dithiocarbamate de benzyle ($C_{17}H_{28}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de méthyle ($C_{10}H_{22}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate d'éthyle ($C_{11}H_{24}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de *n*-décyle ($C_{19}H_{40}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate d'allyle ($C_{12}H_{24}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de β -oxyéthyle ($C_{11}H_{24}ON_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de benzyle ($C_{16}H_{26}N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de (méthyl éthoxy) carbo-
 nyle ($C_{13}H_{26}O_2N_2S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de diméthylaminoéthane
 ($C_{13}H_{28}N_3S_2$).
 N-(diéthylaminoéthyl éthyl) dithiocarbamate de diéthylaminoéthane
 ($C_{15}H_{32}N_3S_2$).
 N-[(diéthylamino-4 méthyl-1 butyl) benzyl] dithiocarbamate de méthyle
 ($C_{18}H_{30}N_2S_2$).
 N-[(diéthylamino-4 méthyl-1 butyl) éthyl] dithiocarbamate de *n*-pentyle
 ($C_{17}H_{36}N_2S_2$).
 N-[(diéthylamino-4 méthyl-1 butyl) éthyl] dithiocarbamate de *n*-heptyle
 ($C_{19}H_{40}N_2S_2$).
 N-[(diéthylamino-4 méthyl-1 butyl) diméthoxy-3,4 benzyl] dithiocarba-
 mate de *n*-butyle ($C_{24}H_{40}O_2N_2S_2$).

BIBLIOGRAPHIE

1. ADKINS, COVERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4116.
2. ALPHEN (V. J. van). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, **56**, 529.
3. BAGOT, MARÉCHAL. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1946, **4**, 172.
4. BALDASSI, PICOTTI. — *Mikrochemie*, 1942, **30**, 77.
5. BALTZLY et collab. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 263.
6. BARRELET, FOURNEAU (E.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929 [4], **45**, 1172.
7. BEHNISCH, SLOTTA. — *Ber.*, 1935, **68**, 754.
8. BENOIT (Mlle), SCHINZEL. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939 [5], **6**, 501.
9. BOYLE, MOORE, THORN. — *J. Chem. Soc.*, 1929, **132**, 39.
10. BRAUN (VON). — *Ber.*, 1902, **35**, 3371 à 3380.
11. BRAUN (VON). — *Ber.*, 1916, **49**, 969.
12. BRAUN (VON). HEIDER, MULLER. — *Ber.*, 1918, **51**, 740.
13. BRAZIER, THOMAS, TWISS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 85 T (C., 1922, II, 53).
14. CANNONI DE DEGIORGI. — *An. Assoc. Quim. Argentina*, 1935, **23**, 8.
15. CHARONNAT. — *Congrès de Rome*, juin 1938 [3], 65.
16. CHATTAWAY, HOYLE. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 657.
17. CLINTON, HUBER et collab. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1618.

18. COLLETT, HEADLEE, LAZZELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1068.
19. CRAIG (L. E.). — *Chem. Rev.*, 1948, **42**, 297.
20. DAMIENS, TSATSAS. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1949, **7**, 444.
21. DAVIES, SEXTON (W. A.). — *Biochem. J.*, 1946, **40**, 331.
22. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1902 [3], **27**, 513, 588, 591.
23. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1908 [4], **3**, 643.
24. DJERASSI, HUTTRER (C. P.) et collab. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1999.
25. EHRENBERG. — *J. Pr.*, 1887 [2], **36**, 118.
26. ELSON (W. O.), MILLER (C. R.). — *J. Bacteriology*, 1949, **57**, 47.
27. ERDELMEIER (K.), WOJAHN (H.). — *Arch. Pharm.*, 1942, **280**, 215.
28. EVERITT, SULLIVAN. — *J. Washington Acad. Sci.*, 1940, **30**, 457.
29. EVETETH, OTTINGEN (VOD). — *J. Pharmacol.*, 1932, **44**, 465.
30. FISCHER (E.). — *Ber.*, 1901, **34**, 441.
31. FITZHUGH (O. G.) et collab. — *J. Pharmacol.*, 1946, **87**, 23.
32. FLURSCHEIM. — *J. Pr.*, 1903, **68**, 355.
33. FOURNEAU (E.). — *Ann. Inst. Pasteur*, 1930, **44**, 503, 719; 1931, **46**, 514; 1933, **50**, 731; 1933, **54**, 528.
34. FOURNEAU (E.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1914 [4], **9**, 534.
35. FRÄNKEL, NUSSBAUM. — *Biochem. Zeitsch.*, 1927, **182**, 427.
36. FREUD, MICHAELIS. — *Ber.*, 1897, **30**, 1385.
37. GILMAN, MASSIE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 908.
38. GOTH (A.), ROBINSON (F. J.). — *J. Pharmacol.*, 1948, **93**, 430.
39. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI. — *Arch. Chemji Farmacji*, 1934, **2**, 1 (C., 1935, I, 1878).
40. GURFINKEL (H.). — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1939, **48**, 94.
41. HALD, JACOBSEN. — *The Lancet*, 1948, **255**, 1001.
42. HARRIES. — *Annalen*, 1908, **417**, 108.
43. HENRY. — *Bull. Ac. Roy. Belg.* 1893 [3], **8**, 200; *Ber.*, 1893, **26**, 934.
44. HERZ. — *Ber.*, 1897, **30**, 1585.
45. HERZOG. — *Thèse doct. Sc. Tech.*, Zürich, 1934 et *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1935, **42**, 34 (avec Mlle BENOIT).
46. HETTICHE, STRACK, WREDE. — *Zeitsch. Physiol. Chem.*, 1928, **173**, 61.
47. HEUBERGER (J. W.). — *Plant disease Repr. Suppl.*, 1945, **157**, 156.
48. HILLY, PAUL (R.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936 [5], **3**, 2330.
49. HOFMANN. — *Ber.*, 1868, **1**, 26.
50. HOFMANN. — *Ber.*, 1872, **5**, 241.
51. HOFMANN. — *Jahresber. ü. Fortsch. Chem.*, 1861, 520.
52. JAKUBOWITSCH, KLINOVA. — *J. Gen. Chim. URSS* [71], **9** 1777, (C., 1940, I, 1973).
53. JOHNSON, SODERMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1390.
54. KEIL. — *Zeitsch. Physiol. Chem.*, 1927, **171**, 244.
55. KOLOTOW. — *Ber.*, 1885, **18**, Réf. 613.
56. KÖRNER. — *Ber.*, 1908, **41**, 1903.
57. KNORR. — *Ber.*, 1904, **37**, 3507.
58. KNORR, MATTHES. — *Ber.*, 1901, **34**, 3482.
59. KNORR, ROTH. — *Ber.*, 1906, **39**, 1420.
60. LARSEN, MARTENSEN. — *The Lancet*, 1948, **255**, 1004.
61. LOB (G.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 859.
62. LOSANITCH. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 765.

63. LUTZ et collab. — *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 763.
64. LUTZ, SHEARER (N. H.). — *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 773.
65. MAGIDSON. — *Arch. Pharm.*, 1933, **271**, 359, 569; 1934, **272**, 74; 1935, **273**, 320; *Ber.*, 1936, **69**, 396.
66. MAYER, WEDEKIND. — *Ber.*, 1909, **42**, 303.
67. MOKUDAI (W.), ODA (R.) et collab. — *Bull. Inst. Phys. Chim. Research Tokyo*, 1940, **19**, 1466.
68. ORTHNER. — *Annalen*, 1927, **456**, 225.
69. PARRIS (W.). — *Giorn. Farm. Chim.*, 1924, **73**, 177.
70. PAUL (R.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936 [5], **3**, 1506.
71. PRELOG, STEPAN. — *Rec. Trav. Chim. Tchecosl.*, 1935, **7**, 93.
72. RENOUF. — *Ber.*, 1880, **13**, 2172.
73. RISTENPART. — *Ber.*, 1896, **29**, 2526.
74. ROLFES (H.), SKITA (A.). — *Ber.*, 1920, **53**, 1242.
75. SAINT-MLEUX (Ch.). — *Rev. Gen. Caoutch.*, 1939, **16**, 377.
76. SCHACHT. — *Arch. Pharm.*, 1897, **235**, 461.
77. SCHIDROWITZ et collab. — *India Rubber J.*, **64**, 75 (*C.*, 1922, IV, 502).
78. SCHMIDT, WICHMAN. — *Ber.*, 1891, **24**, 3243.
79. SKITA (A.). — *Ber.*, 1923, **56**, 1014.
80. STEWART, TURNER. — *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 134.
81. STRACK. — *Zeitsch. Physiol. Chem.*, 1929, **180**, 198.
82. SZARVASI (E.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, 647.
83. THOMSON (J. F.) et collab. — *J. Pharmacol.*, 1947, **89**, 1.
84. TOPTSCHILJEV. — *Gazz. Chim. It.*, 1935, **65**, 317.
85. WORK (T. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1942, 436.
86. ZAKLOVA. — *Rec. Trav. Chim. Tchecoslov.*, 1930, **2**, 108.

Brevets :

87. C. I. BA. — D. R. P. 559 500 (1928) (*C.*, 1932, II, 3309).
88. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 972 961 (*C.*, 1935, II, 557).
89. DUPONT DE NEMOURS Co. — Austral. P. 8 103 (1932) (*C.*, 1934, II, 1189).
90. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 187 719 (*C.*, 1940, II, 3103).
91. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 236 389 (*C.*, 1942, II, 961); E. P. 526 745 (*C.*, 1942, I, 2202).
92. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 382 781 (1945).
93. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 384 577 (1945).
94. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 411 253 (1946) (*C. A.*, 1947, **41**, 1 805a).
95. DUPONT DE NEMOURS Co. — U. S. P. 2 423 520 (1947) (*C. A.*, 1947, **41**, 6 079c).
96. ELI LILLY Co. — U. S. P. 2 400 934 (1946).
97. GOODRICH Co. — U. S. P. 2 221 147 (1940) (*C.*, 1941, I, 3595).
98. GOODRICH Co (P. C. JONES, R. A. MATHES). U. S. P. 2 424 175 (1947).
99. I. G. FARBENINDUSTRIE. — D. R. P. 488 079, 488 771, 488 680, 488 890, 488 892, 490 275, 499 826, 512 406, 514 547, 518 207, 536 447, 553 072, 571 049; *Friedl.*, XVI, 2 683 à 2 702; XVII, 2 546 à 2 556; XVIII, 2 718; XIX, 1 167, 1 173.

100. I. G. FARBENINDUSTRIE. — D. R. P. 488 890 (*Friedl.*, XVI, 2 704).
101. I. G. FARBENINDUSTRIE. — E. P. 304 280 (*Friedl.*, XVII, 2 450).
102. I. G. FARBENINDUSTRIE. — E. P. 433 625 ; D. R. P. 518 207 ; 488 945 ;
Friedl., XVI, 2 696 ; XVII, 2 546.
103. I. G. FARBENINDUSTRIE. — E. P. 292 615 (*C.*, 1930, I, 1697).
104. I. G. FARBENINDUSTRIE. — D. R. P. 551 436 (*C.*, 1932, II, 740).
105. I. G. FARBENINDUSTRIE. — E. P. 267 169 (*C.*, 1929, I, 1967).
106. WINTHROP CHEM. CO. — U. S. P. 1 752 617 (*C. A.*, 1930, 24, 2463).
-

ACTIVITÉ OPTIQUE DU CAMPHRE ET DE LA FENCHONE DANS LES SOLVANTS ANHYDRES ET HUMIDES

Par JEAN-CHARLES PARIAUD

INTRODUCTION

Désireux d'entreprendre une série de recherches sur la cinétique des réactions de camphre et, en particulier, de suivre polarimétriquement l'action des acides et des alcools, j'ai voulu déterminer les constantes physiques de l'échantillon que je possédais. Les valeurs trouvées pour la densité, la température de sublimation, etc... étaient en accord avec celles données précédemment. Cependant, la valeur du pouvoir rotatoire était nettement inférieure à celles données dans la littérature. Frappé par la discordance de la valeur déterminée avec les résultats antérieurs (1), j'ai entrepris de rechercher la cause d'une aussi grande différence. Pour cela, j'ai voulu vérifier si celle-ci était due au corps ou au solvant employé, et j'ai décidé de prendre la valeur du pouvoir rotatoire de mon échantillon dans d'autres solvants ou mélanges de solvants.

L'influence de l'eau est apparue lors de l'étude des alcools aqueux. Il y avait donc lieu de généraliser. J'ai émis l'hypothèse de l'interaction des molécules de camphre et de solvants hydroxylés (L'indication du titre de l'alcool n'est pas toujours précisée dans la littérature).

Dans la formule de détermination du pouvoir rotatoire, figure la densité de la solution ; il était naturel de la déterminer parallèlement. Elle peut donner, en effet, des renseignements sur la constitution des solutions. La formule de Bredt (2), généralement adoptée, montre que le camphre est une cétone saturée. La fenchone et l'épicamphre sont deux isomères du camphre ; il était naturel d'établir une comparaison entre le comportement de ces trois molécules. Les deux dernières ont été peu étudiées au point de vue polarimétrique.

Les deux groupements « méthyl », en position 8 et 9 dans la molécule de camphre, saturent le carbone trois (en position α par rapport à la fonction cétone) dans la fenchone.

L'épicamphre possède la fonction cétone en position β par rapport au groupement méthyl attaché au carbone 1.

L'étude systématique a été faite dans le cas du camphre et de la fenchone et abandonnée pour l'épicamphre à cause de la longueur de sa préparation.

Afin de constater l'influence sur les propriétés optiques de la molécule, des modifications subies par son groupement fonctionnel, l'acétal et l'oxime du camphre ont été préparés et étudiés.

Le présent travail se divise comme suit :

Chapitre premier. — Travaux antérieurs.

Chapitre II. — Description des corps employés.

Chapitre III. — Polarimétrie des solutions. Densimétrie.

Chapitre IV. — Résultats. Camphre.

Chapitre V. — Résultats. Fenchone.

Chapitre VI. — Résultats. Dérivés du camphre.

Chapitre VII. — Etude spectroscopique du camphre.

Chapitre VIII. — Interprétation des résultats.

Conclusion.

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Camphre.

Depuis plus de 75 ans, les auteurs ont montré que le pouvoir rotatoire du camphre était une fonction de plusieurs variables (concentration, température, etc.).

Les solutions dans l'alcool méthylique ont été étudiées par Landolt (3) qui a donné une formule empirique permettant de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire, connaissant le pourcentage en poids du dissolvant inactif. Si celui-ci est égal à 0, on trouve une valeur comprise entre $54^{\circ}64$ et $56^{\circ}25$. La valeur est voisine de 55° , qui est celle trouvée dans l'éther pour une concentration quelconque. Landolt (4) a montré le premier que cette valeur était caractéristique du camphre pur ou en solution dans l'éther.

Darmois (5) a montré que la variation n'est pas linéaire, contrairement à ce qu'avait dit Vogel (6) ; il l'admit cependant pour l'étude des dispersions. Peacock (7) arriva aux mêmes conclusions ; Von

Kazay et Umney (9) furent les seuls à apercevoir l'influence de l'eau sans en tirer de conclusion.

Dans le cas des solutions éthyl-alcooliques Giamician et Silber (10) prétendent que la molécule de corps actif est détruite ; la décomposition photo-chimique est lente : 7 mois environ. Dans aucun cas je ne me suis trouvé dans cette circonstance. Biot (11) admit la formation de « combinaisons passagères ». Landolt (4) donna, comme pour l'alcool méthylique, une formule empirique. Haller (12) a trouvé comme valeur limite maximum $42^{\circ}52$ pour une solution dans un alcool à 95° G. L. Et Malosse (13) a donné trois relations linéaires permettant de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire dans un alcool à 90° G. L. C'est Umney (9) qui le premier a montré que le pouvoir rotatoire diminuait à mesure que l'on remplace l'alcool de la solution par de l'eau. Von Kazay (8) traduit ce fait expérimental par une relation où figure le pourcentage en eau.

Plus récemment, Patterson, Dunn, Buchanan, London (14), Schoorl (15) ont repris cette étude.

Peacock (7) et Perschke (16) traduisirent la valeur du pouvoir rotatoire en fonction de l'indice de réfraction. Bodforss et Wennberg (17), Beckmann et Cohen (18), Wetterfors (19) ont apporté leur contribution à cette étude.

A part Peacock (7) qui a étudié la variation du pouvoir rotatoire dans les solutions isobutyliques, je n'ai trouvé aucun travail sur les solutions butyliques, isobutyliques, ou butyliques secondaires.

Au contraire, les solutions dans le phénol ont été très étudiées. Les auteurs ont cherché à montrer la formation de complexes, Desesquelles (20), puis Paskris et Obermayer (21), avaient affirmé qu'aucune combinaison ne se formait entre le camphre et le phénol. Pressentie par Buffalini (22), qui n'avait pu l'isoler, elle fut découverte par Leger (23) en 1890 et confirmée par Tardy (24) et par Lajoux (25).

Kremann et Odelga (26), Günther et Peiser (27), Wood et Scott (28), Fox et Barker (29), Francis et Hill (30), Lefèvre et Tidemann (31), Kremann, Wischo et Paul (32), Hrynakowski et Jeske (33) travaillèrent sur des propriétés physiques de ces solutions et montrèrent l'existence de complexes avec les phénols. Patterson, Dunn, Buchanan et London (14) étudièrent leurs propriétés optiques.

A. W. Francis (34), en 1941, publia une étude des propriétés physiques des complexes camphre-phénol et camphre-crésols, non décelables par l'analyse chimique qui les détruit.

Darmois (35) montra que le camphre en solution dans l'éther ou dans l'hexane possède un pouvoir rotatoire indépendant de la concentration et de la température. Longchambon (36) fixa à 55° la valeur trouvée dans les solutions éthérées. La valeur trouvée pour les solutions dans l'hexane est également de $+ 55^{\circ}$, bien que Gernez (37) ait préconisé la valeur $70^{\circ}5$.

Malosse (13) a trouvé des résultats anormaux dans le cas des solutions acétoniques, montrant que le pouvoir rotatoire présentait un minimum de $48^{\circ}71$ pour une solution de 10,3 g. de camphre dans 100 g. Ces observations ne peuvent être tenues pour rigoureuses, la température à laquelle l'auteur opérait varie en effet suivant les essais entre $13^{\circ}7$ C et $25^{\circ}2$ C. Lowry et Cutter (38), Wetterfors (19), Longchambon (36), Lucas (39), Patterson et ses collaborateurs (14) se sont également préoccupés des solutions acétoniques.

En solution dans l'acide sulfurique, le camphre présente un pouvoir rotatoire négatif. Ces solutions ont été étudiées par Patterson et ses collaborateurs (14) qui ont trouvé que plus la solution est riche en eau, plus la valeur absolue diminue. A propos de ces solutions, Lucas (39) a émis l'hypothèse que le corps mis en solution est capable de prendre deux formes moléculaires distinctes, chacune possédant un pouvoir rotatoire et une dispersion déterminés. Il y aurait une forme α dextrogyre et une forme β lévogyre, la forme α étant identique à la forme moléculaire cristalline du camphre. Pour étayer sa théorie, Lucas s'est appuyé sur les résultats obtenus pour les solutions de camphre dans le benzène, le cyclohexane, l'acide formique, les acides sulfurique et phosphorique.

Poursuivant son idée, Lucas (40) a essayé de montrer que le changement de signe de l'activité optique du camphre en solution dans l'acide sulfurique, en particulier, ne pouvait être expliqué par une combinaison chimique pour les raisons suivantes :

a) La solution prend de suite une activité optique constante, ce qui élimine l'hypothèse d'une combinaison avec forme énolique du camphre.

b) Les dérivés sulfonés ne se forment qu'à 95° - 100° , ils sont dextrogyres si le camphre l'est lui-même.

c) On peut régénérer de suite le camphre si l'on étend la solution avec de l'eau.

d) Il est possible d'avoir des pouvoirs rotatoires intermédiaires en faisant des mélanges de solvants.

Baker (41) étudiant le partage du *d*-camphre entre la ligroïne et l'acide sulfurique à différentes concentrations, indique la formation d'un cation oxonium insoluble dans la ligroïne. L'auteur signale que les arguments de Lucas ne sont pas valables, dans le cas de la formation d'un sel oxonium.

Dans le cas de l'acide phosphorique, l'auteur a pu isoler un phosphate cristallisé.

FENCHONE

Les travaux effectués à propos de la fenchone sont très peu nombreux. Dans le cas des solutions éthyl-alcooliques, Ciamician et Silber (10), ainsi que Scagliarini et Saladini (42) ont montré, comme

dans le cas du camphre, une action plus lente encore du solvant sur la molécule. Tardy (24) a montré l'existence d'une combinaison fenchone-phénol, qui se dissocie par dilution.

Il existerait des produits d'addition bien définis, d'après Redden (43), entre la fenchone et un acide nitrique de densité 1,4 environ.

L'oxime et l'acétal du camphre ont été très peu étudiés au point de vue optique. Seul Longchambon (44) a déterminé le pouvoir rotatoire de l'oxime dans l'alcool éthylique, afin de déceler les propriétés cristallines de ce composé.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES CORPS EMPLOYÉS

A. — Corps actifs.

1. LE CAMPHRE. — Les échantillons de camphre du Japon utilisés sont dextrogyres et possèdent un pouvoir rotatoire constant quel que soit l'échantillon, pourvu qu'on emploie les mêmes concentrations à la même température pour un solvant donné.

Le camphre a été sublimé dans le vide. Par refroidissement lent de 50° C à la température ambiante : 15° C, il donne des cristaux plus gros qu'une lentille. Le pouvoir rotatoire de ces cristaux est pris (après les avoir conservés un mois dans un dessiccateur à anhydride phosphorique), en solution dans l'éthanol anhydre.

Alcool : 17,775 g. ; camphre : 2,500 g. ; $v.$: 25,0 cm³ ; $\rho = + 46^{\circ}67$.

L'échantillon de camphre non sublimé a donné :

Alcool : 17,796 g. ; camphre : 2,500 g. ; $v.$: 25,0 cm³ ; $\rho = + 46^{\circ}67$.

Le camphre de la provenance indiquée pouvait donc être utilisé sans sublimation préalable. Tous les échantillons ont été conservés un minimum de trois semaines en appareil desséchant.

2. LA FENCHONE. — Il s'agit d'un produit industriel synthétique préparé à partir du limonène. A l'état brut, il contient à la fois des cycles bornyliques et fenchyliques. En particulier comme la « *d*-fénolone » brute provenant de l'essence de fenouil, il retient une quantité notable de camphre.

Après quatre distillations successives et fractionnées, on recueille 312 cm³ d'un liquide passant à 192° C sous 750 mm. de Hg, étant parti de 1 000 cm³ de fenchone initiale.

Behal et Valeur (45)	Liquide recueilli
Pt. ébull. = 192°-193° C	192°0 C sous 750 mm.
Pt. fusion = 5°-6° C	6°0
$d_{15}^{45} = 0,946$	0,946
$\rho_D^{45} = + 72^{\circ}$	+ 65°75

Pour un deuxième échantillon, on opère aussi une quadruple distillation fractionnée. On recueille 605 cm³ sur 2 000 cm³.

Pt. ébull. = 190°0 C sous 742 mm.	Pt. fusion 6°0 C
$d_{15}^{45} = 0,949$	$\rho_D^{48} + 39^{\circ}50$

Les deux échantillons recueillis après purification possèdent des pouvoirs rotatoires très différents des valeurs données pour la fenchone naturelle par Behal et Valeur. Cependant, remarquons que Lucas et Biquard (46) ont trouvé pour des longueurs d'ondes analogues des valeurs inférieures ($\rho_J^{47,5} = - 66^{\circ}33$). L'établissement du diagramme de Darmois nous a permis d'établir que les dispersions rotatoires des échantillons pour les raies jaune, verte et indigo du mercure étaient analogues à celles trouvées par les auteurs précédents ; ce qui prouve que le point de rencontre des différentes droites joignant les valeurs des pouvoirs rotatoires obtenus était commun et se trouvait sur l'axe des abscisses.

Lucas et Biquard	Résultats obtenus
$\rho_J^{47,5} = - 66,33$	$\rho_J^{23} = + 53,75$
$\rho_V^{47,5} = - 77,22$	$\rho_V^{23} = + 60,36$
$\rho_I^{47,5} = - 154,08$	$\rho_I^{23} = + 122,5$

L'échantillon rectifié pouvait donc être considéré comme une espèce chimiquement pure.

B. — Rectification des solvants.

Les mesures entreprises m'ont obligé à travailler avec des solvants purs, rigoureusement anhydres. Les solvants rectifiés sont :

Alcools méthylique	Phénol
» éthylique	Acétone
» butylique	Oxyde d'éthyle
» isobutylique	Dioxane
» allylique	
» benzylique	

Alcool méthylique :

$$\text{Timmermanns : } d_4^{15} = 0,796 \\ E = 64^{\circ}65$$

$$\text{produit obtenu : } d_4^{15} = 0,79609 \\ E = 64^{\circ}7$$

Alcool éthylique :

$$d_4^{15} = 0,793 \\ E = 78^{\circ}35$$

Je n'ai jamais fait plus de dix essais consécutifs sans déshydrater à nouveau l'alcool employé, ayant constaté en cours de mesures que le contact de l'atmosphère contenant des traces d'humidité suffisait à l'hydrater d'une manière sensible (de 100 0/0 à 99,8 0/0).

Alcool butylique :

$$d_4^{15} = 0,81337 \\ E = 118^{\circ}0$$

$$d_4^{15} = 0,8133 \\ E = 117^{\circ}9$$

Alcool isobutylique :

$$d_4^{15} = 0,80576 \\ E = 108^{\circ}10$$

$$d_4^{15} = 0,8064 \\ E = 107^{\circ}2 \text{ sous } 750 \text{ mm.}$$

Alcool allylique :

$$d_4^{15} = 0,85511 \\ E = 97^{\circ}$$

$$d_4^{15} = 0,855 \\ E = 96^{\circ}9$$

Alcool benzylique :

$$\text{Beilstein : } E = 204,7 \text{ sous } 760 \text{ mm.}$$

$$E = 204,1 \text{ sous } 746 \text{ m m.}$$

Phénol : Timmermanns :

$$d_4^{15} = 1,04604 \\ E = 182^{\circ}20$$

$$d_4^{15} = 1,046 \\ E = 181^{\circ}9$$

Acétone :

$$d_4^{15} = 0,79597 \\ E = 56^{\circ}20$$

$$d_4^{20} = 0,796 \\ E = 56^{\circ}4$$

Oxyde d'éthyle :

$$d_4^{15} = 0,71925 \\ E = 34^{\circ}60$$

$$d_4^{15} = 0,720 \\ E = 34^{\circ}75$$

Dioxane :

$$d_4^{15} = 1,03916 \\ d_4^{20} = 1,03361 \\ E = 101^{\circ}43 \\ F = 110^{\circ}80$$

$$d_{19}^{19} = 1,035 \\ E = 101^{\circ}45 \\ F = 100^{\circ}5$$

C. — Préparation de l'oxime et de l'acétal du camphre.

Des différents procédés préconisés par Naegeli (47), Auwers (48), Crismer (49), Behal (50), Angeli et Rimini (51), Semon et Dame-rell (52), Vandoni et Desseigne (53), Walter (54), Benett et Donovan (55), Bryand et Smith (56), Vavon et Anziani (57), et Sabetay (58), j'ai choisi la méthode suivante :

76 g., soit 1/2 molécule de camphre, sont dissous dans 1 000 g. d'alcool à 95° G. L. On ajoute à cette solution 70 g., soit 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis 120 g., d'une solution concentrée de soude. La solution se trouble. On ajoute à nouveau 400 g. d'alcool. On chauffe 2 heures sous reflux et on laisse 24 heures à température ambiante. Sur un essai, on vérifie que l'oximation est complète en ajoutant de l'eau. L'essai ne se trouble pas. A l'aide d'un papier indicateur de pH, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique dilué. L'oxime précipite en aiguilles blanc jaunâtre. Après double recristallisation, dans l'éther, on obtient de fines aiguilles blanches d'odeur camphrée. Le rendement de l'opération est voisin de 70 o/o. Le point de fusion du produit est 115°.

ACÉTAL DU CAMPHRE. — Arbusow (59) prépare l'acétal par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le camphre en solution alcoolique contenant des traces d'acide sulfurique.

J'ai employé pour la préparation de l'acétal la méthode de Mme Bredt-Salvesberg et Rumscheidt (60) :

60 g. de camphre ont été dissous dans 66 g. d'orthoformiate d'éthyle, ajoutés à 92 g. d'alcool absolu. Après dissolution complète, on ajoute 0,2 g. d'acide sulfurique concentré. Exposée à la lumière solaire, la solution passe du rose au violet foncé en 7 jours. On neutralise au bicarbonate de soude en léger excès. La solution devient jaune clair. Un fractionnement sous vide permet d'obtenir une fraction 112° sous 25 mm., laquelle est énergiquement refroidie, pour vérifier qu'il ne se produit aucune cristallisation.

$$d_4^{17} = 0,9534 \qquad n_D^{14} = 1,4636$$

Les auteurs ont donné comme constante du corps obtenu

$$d_4^{12,5} = 0,9530 \qquad n_D^{11,4} = 1,4638$$

L'acétal obtenu pouvait contenir du camphre comme principale impureté. J'ai préparé une solution de camphre dans l'acétal :

$$\text{Acétal} = 2,299 \text{ g.} \qquad \text{Camphre} = 0,026 \text{ g.}$$

soit environ 1 o/o. L'indice de réfraction de cette solution :

$$n_D^{47} = 1,4613$$

a montré que l'acétal obtenu contenait moins de 1 o/o de camphre. Le pouvoir rotatoire de l'acétal est $[\alpha]_D^{45} = +23^\circ$.

Le rendement de l'opération est 52 o/o, alors que les auteurs ont signalé 30 o/o comme rendement maximum. Dans une deuxième opération, alors que les corps en présence n'étaient restés que 6×24 heures dans les mêmes conditions, le rendement est tombé à 29 o/o.

CHAPITRE III

POLARIMÉTRIE DES SOLUTIONS DENSIMÉTRIE

Les solutions étaient préparées dans des flacons picnométriques à col étroit de 25 cm³. Ceux-ci étaient lavés à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis étuvés et tenus à l'abri de la vapeur d'eau atmosphérique. Dans le cas où j'avais affaire à deux solides, camphre-phénol, le solvant était chauffé à 50° puis versé sur le camphre. La solution était refroidie dans un bac à température constante, puis l'équilibre de température atteint, on ajustait au trait.

Les mesures polarimétriques sont faites au polarimètre Laurent éclairé par une lampe à vapeur de sodium. Cette lampe est enfermée dans un cylindre en laiton à fenêtre variable. Les mesures sont faites dans une pièce noire. L'erreur absolue commise sur la rotation est de 2' pour les solutions peu visqueuses, et de 6 à 10' pour les solutions allylique, benzylique et surtout dans le phénol. Une forte agitation permet une meilleure lecture momentanée, ce qui donne à penser que ces solutions sont peut-être biréfringentes. Les pointés sont faits 5 fois au minimum, 10 fois dans les cas les plus compliqués.

La température est définie comme celle de la chambre noire. Les fioles jaugées y séjournaient une demi-journée au moins. Pour les températures supérieures, le tube et la solution étaient amenés à une température voisine et la température lue au thermomètre avant et après la mesure. La variation de température produit toujours un effet inférieur, entre ces deux pointés, aux erreurs d'expérience.

La densimétrie a été faite à partir des fioles jaugées; l'erreur sur les pesées est négligeable par rapport à l'erreur sur les volumes. L'erreur relative maximum est de l'ordre de 2/1000°.

Notations. — On désignera :

m_1 , masse en grammes du solvant pour obtenir V cm³ désirés.

m_2 , masse en grammes du corps actif dans la solution.

m_{aq} , masse en grammes de l'eau ajoutée.

α_D , rotation moyenne sur cinq à huit lectures polarimétriques.

ρ_D^t , pouvoir rotatoire calculé pour la raie D du sodium, à une température t .

d_{20}^t , densité de la solution à t degrés prise dans des fioles jaugées à 20° C.

$$x = \text{rapport } \frac{\text{moles solvant}}{\text{moles corps actif}}.$$

$$x_{aq} = \text{rapport } \frac{\text{moles eau}}{\text{moles corps actif}}.$$

$$X = \text{rapport } \frac{\text{moles solvant} + \text{moles eau}}{\text{moles corps actif}}.$$

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

Camphre.

Système ternaire méthanol-eau-camphre.

L'étude du système binaire camphre-méthanol n'a pas été reprise. La figure 1 porte la variation de ρ en fonction de x .

Pouvoir rotatoire. — Deux séries d'essais préparées à des températures différentes donnent des résultats analogues. La figure 1 montre que le pouvoir rotatoire (ρ , r.) est indépendant de la concentration en eau tant que x_{aq} est inférieur à 3. Le remplacement des molécules CH₃OH par H₂O n'est appréciable qu'à partir de 4 d'entre elles pour une de camphre. Lorsque x_{aq} croît, le pouvoir rotatoire diminue. Une élévation de température de 2° abaisse le pouvoir rotatoire de 0°33. La limite de solubilité de 10 g. de camphre dans une solution de 54,360 g. de méthanol + 24 g. d'eau (100 cm³) est atteinte à 17°.

La densité décroît jusqu'à $x_{aq} = 2$ (fig. 1). Puis croît au delà. Il y a donc apparition d'un point anguleux, qui indique la formation d'un complexe dans le système ternaire.

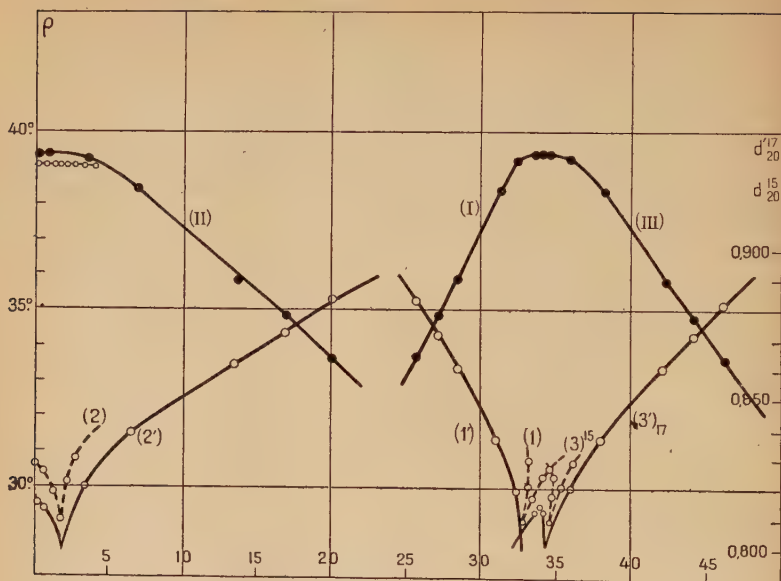


Fig. 1. — Camphre + Méthanol + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_{47}^n = \rho(x)$, $\rho = \rho(x_{aq})$, $\rho = \rho(X)$.

— 1, 2, 3 : $d_{18} = d(x)$, $d_{18} = d(x_{aq})$, $d_{18} = d(X)$.

— 1', 2', 3' : $d_{17} = d(x)$, $d_{17} = d(x_{aq})$, $d_{17} = d(X)$.

Système binaire camphre-alcool éthylique.

Système ternaire camphre-alcool éthylique-eau.

A. SYSTÈME BINAIRE. — Les concentrations sont toutes supérieures à 0,10, afin d'éviter les erreurs supérieures à 20' pour le pouvoir rotatoire.

La courbe ρ (fig. 2) montre que le pouvoir rotatoire décroît rapidement avec la concentration en camphre. Pour $x=0$, soit camphre pur, l'extrapolation mène à la valeur + 55°. Pour 40 moles de solvant et 1 de camphre, le pouvoir rotatoire a déjà atteint la valeur 42°.

La courbe d (fig. 2) représentant la variation de d_{20}^{20} en fonction de x présente un point anguleux d'abscisse 3 environ. Celui-ci laisse prévoir la formation d'un complexe que Biot avait déjà pressenti.

B. SYSTÈME TERNAIRE. — L'étude de ces systèmes a été faite dans des conditions différentes de concentration et de température.

c désigne la concentration du camphre en grammes par centimètre cube de solution.

$c = 0,04$. — Ces essais étaient effectués afin de déterminer une limite inférieure du p. r. du camphre en solution aqueuse en introduisant une quantité importante de solvant pour une faible quantité de camphre. Les valeurs données pour le p. r. ne sont qu'approchées, malgré l'erreur sur la rotation inférieure à $2'$. Dans le cas extrême 1 mole de camphre se trouve en présence de 25 moles d'eau ; la variation n'est alors que de 3.33 .

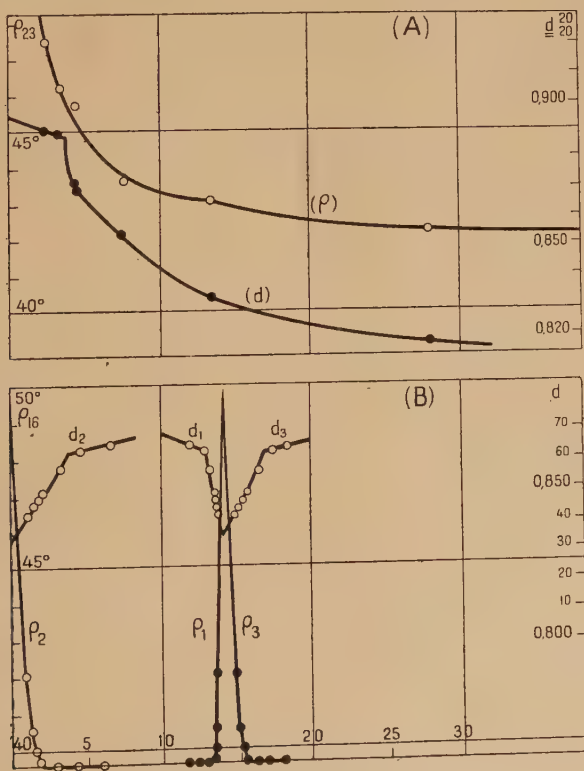


Fig. 2 (A). — Camphre + Ethanol.

Courbe ρ : $\rho_{23}^D = \rho(x)$.

— d : $d_{15}^{20} = d(x)$.

Fig. 2 (B). — Camphre + Ethanol + Eau.

$c = 0,16$.

d_1, d_2, d_3 : $d = d(x, x_{aq}, X)$.

ρ_1, ρ_2, ρ_3 : $\rho = \rho(x, x_{aq}, X)$.

La densité des solutions croît lentement avec la concentration en eau. Lorsque x_{eq} est supérieur à 4, les points sont alignés sur une droite dont le coefficient angulaire est $0,25 \text{ gr./cm}^3/\text{mole}$. Pour $x_{aq}=0$, on obtient un point nettement en dessous de cette droite, mais on ne peut en tirer aucune conclusion, la valeur des erreurs d'expérience étant de l'ordre de l'écart trouvé.

$c = 0,10$. — L'influence des molécules d'eau est beaucoup plus considérable. On trouve en effet que le p. r. décroît de $8^{\circ}75$ lorsque x_{aq} varie de 0 à 22 (fig. 3, courbes I, II et III). La variation a une allure logarithmique; le p. r. semble tendre vers 35° lorsque x_{aq} prend des valeurs supérieures à 25.

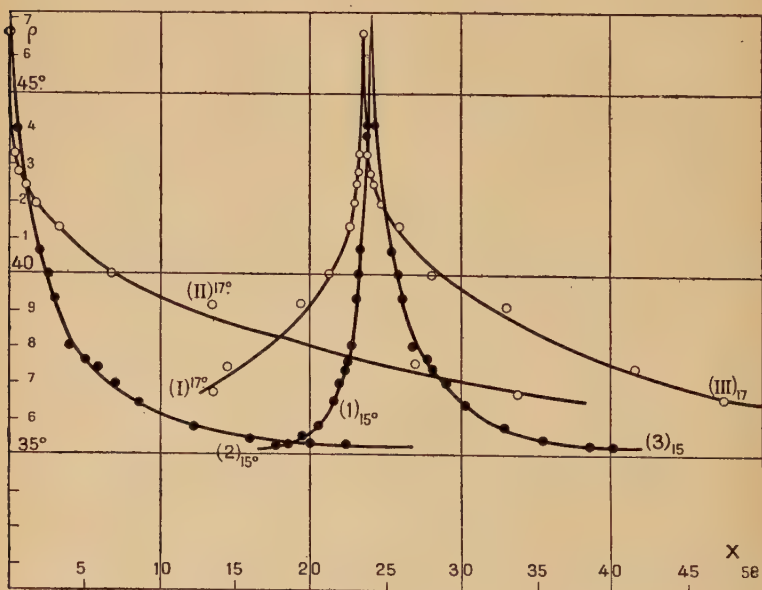


Fig. 3. — Camphre + Ethanol + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_{17} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

— 1, 2, 3 : $\rho_{15} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

La variation de la densité est représentée sur la figure 4, courbes 1, 2 et 3. Les valeurs de la densité semblent se déplacer sur des arcs de courbe limités par les valeurs (0-3,5), (3,5-7), (7-22), de x_{aq} .

Les mêmes anomalies sont relevées sur les courbes en fonction de x et X . Sur la courbe 2, le point d'abscisse 3,5 a déjà été trouvé précédemment pour le système binaire.

Les résultats trouvés pour ces concentrations ont été confirmés à des températures différentes. On trouve les résultats correspondants sur la figure 3, courbes 1, 2, 3 et figure 4, courbes 4, 5, 6 et courbes 7, 8, 9. On a trouvé ainsi un 3^e point anguleux pour x_{aq} voisin de 27. Les abscisses des points anguleux trouvés sur les courbes des densités, sont identiques, aux erreurs d'expérience faites.

Il est remarquable que la valeur trouvée (pour $c = 0,10$) pour le p. r. atteigne +46°65. Aucun auteur n'a obtenu une valeur aussi élevée. Ayant constaté que la présence d'eau abaissait considérablement la

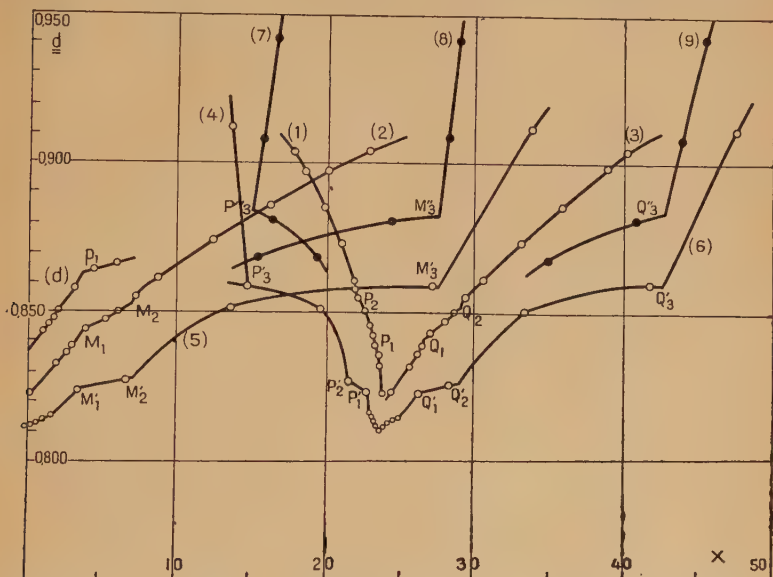


Fig. 4. — Camphre + Ethanol + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $d_{15} = d(x)(x_{aq})(X)$.

— 4, 5, 6 : $d_{20} = d(x)(x_{aq})(X)$.

— 7, 8, 9 : $d_{17} = d(x)(x_{aq})(X)$.

valeur du p. r. et, puisque l'alcool absolu s'hydrate très rapidement, j'ai déterminé à nouveau celui de l'échantillon de camphre, après avoir laissé ouvert le flacon de solvant environ 1/2 heure. L'essai, préparé avec cet alcool, ne présentait plus qu'un p. r. +44°33. Si l'on place un point d'ordonnée 44,33 sur la courbe 2, figure 3, on trouve que le titre de l'alcool correspondant est 99°83 G. L.

$c = 0,16$. — Une nouvelle série de mesures a été faite à cette concentration. Les densités sont prises à 16° C ainsi que le p. r. Sur la figure 4, courbe d, on remarque que les différents points sont situés

sur deux segments de droite se rencontrant en un point d'abscisse 3,8. On retrouve donc encore cette anomalie pour une abscisse voisine de 3,5.

Il existerait donc, entre le camphre, l'alcool éthylique et l'eau, des complexes que les méthodes employées ne me permettent pas de déterminer.

Lorsque dans une solution de camphre, on remplace l'alcool éthylique par de l'eau, le p. r. s'en trouve diminué. On arrive, en général, à une valeur limite.

Il n'existe pas de relation simple entre la température et le p. r. du camphre en solution éthylique. Un accroissement de la température provoque, tantôt une augmentation, tantôt une diminution de la valeur trouvée suivant le degré d'humidité du solvant.

Les résultats de ces travaux ont été publiés dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (61 et 62).

Dosage polarimétrique de l'eau dans l'éthanol. — Ce dosage convient bien pour les faibles teneurs en eau de l'alcool. On se sert de la variation du p. r. du camphre en fonction de la masse en grammes d'eau contenue dans une solution éthylique du camphre.

On a intérêt à porter en abscisse le poids d'eau ajoutée aux solutions afin d'obtenir une courbe étalon. Celle-ci doit être tracée à température donnée.

La courbe-étalon a été établie à 17° C. La concentration choisie est 0,10 (2,5 g. camphre et 25 cm³ de solution). En effet, l'erreur est trop forte si on choisit $c = 0,04$. En prenant $c = 0,16$, la variation n'est pas suffisante.

Pour reprendre l'exemple ci-dessus :

$$\text{à } 17^{\circ} \text{ C.} \quad \rho_D = 44^{\circ}33.$$

En prenant l'abscisse de ce point, on obtient : $m = 0,04$ g. d'eau. On avait ajouté 17,801 g. d'alcool dont le titre était à déterminer. L'alcool à doser contient donc :

$$\frac{0,04 \times 100}{17,801} = 0,224 \text{ o/o d'eau.}$$

Les tables permettent de trouver que le titre de l'alcool est 99°80 G. L. On voit qu'on obtient ainsi un dosage très précis puisque, pour une variation de 2°33, le titre de l'alcool diminue de 0,20. L'erreur commise sur la lecture étant de 2 minutes, celle sur le p. r. n'excède pas 15 minutes (63).

Système ternaire camphre-alcool butylique nor.-eau.

L'alcool butylique normal n'a encore jamais été employé, comme solvant du camphre, pour l'étude de son pouvoir rotatoire (G. Chapas et J. C. Pariaud (62)).

Les mesures ont été faites à 20°. On a trouvé qu'à cette température la saturation en camphre des solutions était atteinte pour 0,618 g./cm³ butanol et 0,140 g./cm³ H₂O. Pour une solution contenant 10 g. de camphre, 16 g. d'eau, pour 100 cm³, il faut élever la température jusqu'à 51° C. pour que la solution devienne homogène.

On remarque, d'autre part, que la limite de solubilité de l'eau dans l'alcool butylique est nettement améliorée grâce au camphre. Le pourcentage d'eau normalement soluble est 8 o/o; on a atteint 22,5 o/o à la limite de solubilité à 20°. La figure 5 donne les courbes des densités et des pouvoirs rotatoires en fonction du nombre de moles de chaque constituant par rapport à 1 mole de camphre. On ne relève aucun point anguleux.

Le p. r. du camphre dans ces solutions décroît très rapidement, pour atteindre une valeur constante + 41° environ par addition d'eau.

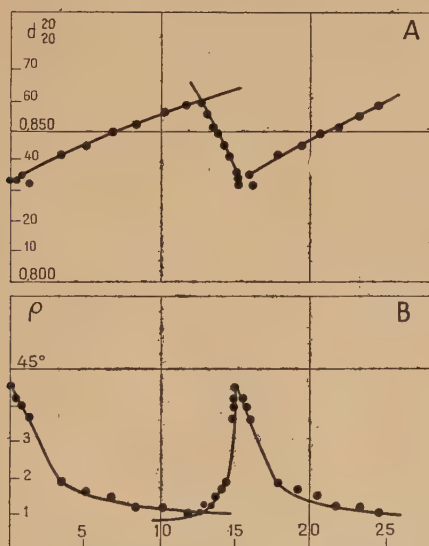


Fig. 5. — Camphre + Alcool butylique + Eau.

$$A : d_{20}^{20} = d(x)(x_{aq})(X).$$

$$B : \rho_D^{20} = \rho(x)(x_{aq})(X).$$

Système binaire camphre-alcool allylique.

Système ternaire camphre-alcool allylique-eau.

SYSTÈME BINAIRE. — C'est la double liaison contenue dans le squelette de cet alcool qui nous a décidé à le prendre comme solvant. La courbe B, figure 6, montre que, par extrapolation, le p. r. limite

d'une solution où $m_1 = 0$ serait égal à $+ 55^\circ$. On retrouve ainsi la même valeur-limite que dans les solutions éthyliques. Pour des abscisses égales, le p. r. du camphre en solution allylique est inférieur à celui déterminé dans les solutions éthyliques.

La densité des solutions, déterminée à 20° , décroît rapidement entre 0 et 10 moles d'alcool allylique pour une de camphre, puis tend vers une limite, qui est celle de l'alcool allylique à 20° , soit 0,855.

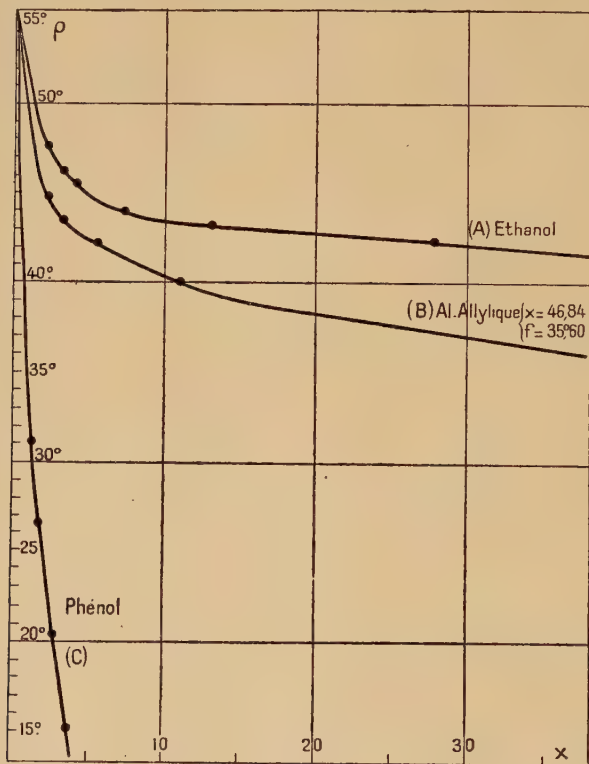


Fig. 6.

$$\rho = \rho(x).$$

- (A) : Camphre + Alcool éthylique.
 (B) : Camphre + Alcool allylique.
 (C) : Camphre + Phénol.

L'influence de la température a été déterminée entre $15^\circ 5$ et 50° C. pour une solution contenant 1 mole camphre pour 3,20 moles solvant. L'influence est faible (fig. 7, courbe B). En dessus de 50° , la tension de vapeur de la solution est trop forte.

SYSTÈME TERNAIRE. — Les mesures ont été faites à 22°5 et à 30° C. (fig. 7, courbes I à III et courbes IV à VI). Les p. r. des solutions sont décroissants en fonction des moles d'eau ajoutées ; l'influence de celles-ci diminue avec leur plus grand nombre. A 22°5 comme à 30°, on atteint une limite du p. r., différente dans chaque cas vers 8 moles eau. L'influence de l'eau est plus sensible à 30° qu'à 22°5 jusqu'à

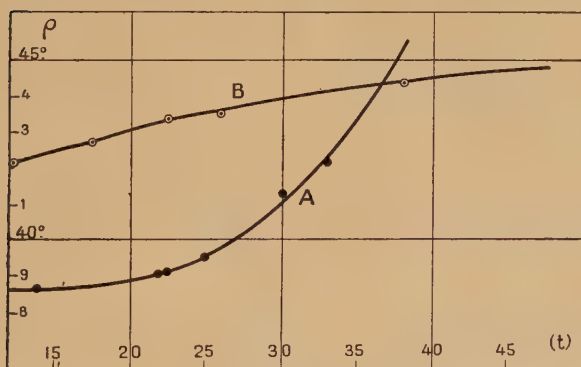
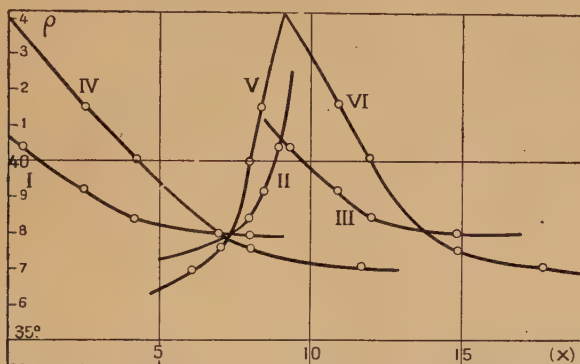


Fig. 7a. — Camphre + Alcool allylique + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{22,5} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

— IV, V, VI : $\rho_D^{30} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

Fig. 7b. — Camphre + Alcool allylique + Eau.

Courbe A : $\rho = \rho(t)$.

— B : $\rho = \rho(t)$ alcool anhydre.

7 moles eau ; au-dessus, l'influence dans le même sens est beaucoup moins appréciable. Lorsque x_{aq} est inférieur à 7, le p. r. est plus grand à 30° qu'à 22°5. C'est l'inverse en dessus de 7 moles d'eau.

Les valeurs des densités croissent rapidement avec le nombre des moles eau. Dans le cas de 6 moles d'alcool pour une de camphre, l'apport de 11,67 moles d'eau fait passer la densité de 0,890 à 0,935.

L'influence de l'eau est particulièrement remarquable si l'on compare l'action de la température sur un système binaire ou un système ternaire. Pour une solution :

$$x = 8,32 \quad x_{aq} = 2,51 \quad X = 10,83$$

la figure 7, courbe A, montre que la valeur du p. r. à mesure que la température s'élève se rapproche de 55°. L'influence des mélanges alcool allylique-eau comme solvant semble donc détruite par l'action de la température.

Système ternaire camphre-alcool benzylique-eau.

C'est la réactivité apportée à la molécule par le noyau benzénique qui m'a engagé à prendre l'alcool benzylique comme solvant. A 18° C. le p. r. d'une solution de concentration $c = 0,10$ est égal à 30°66. La lecture polarimétrique est difficile. Une forte agitation l'améliore. Les erreurs sur le p. r. lu sont encore de l'ordre de 0°16.

L'eau est sans influence sur le p. r. du camphre en solution dans l'alcool benzylique. On a pu ajouter jusqu'à 2,36 moles eau pour 1 de corps actif. Dans ces limites, la densité est elle-même pratiquement constante.

Système binaire camphre-phénol.

Système ternaire camphre-phénol-eau.

Il m'a paru opportun d'employer le phénol comme solvant après avoir utilisé les alcools.

SYSTÈME BINAIRE. — Les solutions préparées ont été choisies de façon à ce que leur point de cristallisation soit inférieur à la température ordinaire. Francis (34) a montré qu'entre 20 et 65 moles de camphre pour 100 moles, les mélanges possédaient un point de fusion inférieur à 18°. Dans ces limites, j'ai pu trouver que le p. r. du camphre pris à 17° varie considérablement en fonction de x . Comme terme de comparaison, on peut prendre l'exemple de l'alcool éthylique : entre 1 et 4 moles de solvant pour 1 de corps actif, le p. r. décroît de 40° dans le cas du phénol et d'environ 10° dans le cas de l'alcool. La courbe A, figure 8, montre que l'influence du phénol est plus forte lors de l'introduction des premières moles du solvant.

L'extrapolation pour $m_1 = 0$ montre que l'on atteint encore $+ 55^\circ$ pour le camphre pur.

La mesure des densités à 17° et à 19° , ainsi que les mesures de Francis à 25° , montrent que la courbe des densités en fonction de x

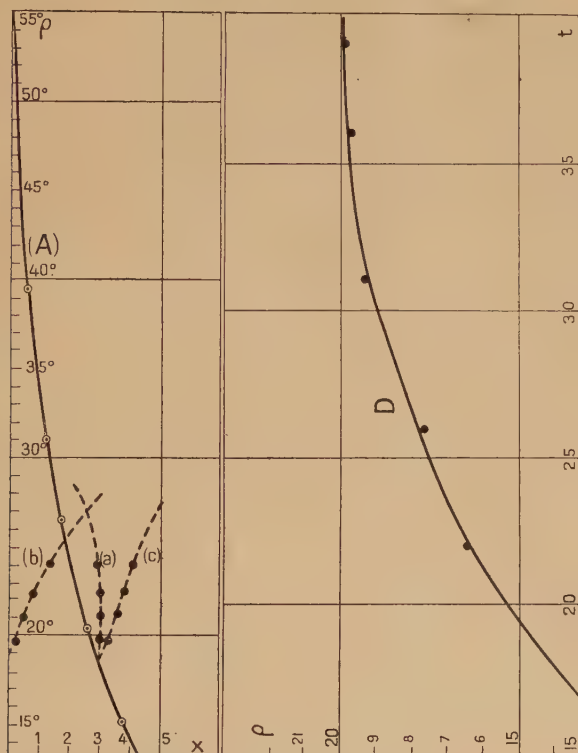


Fig. 8. — Camphre + Phénol.

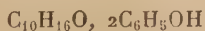
Courbe A : $\rho_D^{17} = \rho(x)$.

Courbe D : $x = 4,688$ $\rho = \rho(t)$.

Camphre + Phénol + Eau.

Courbes a, b, c : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq}) (X)$.

présente un point anguleux lorsque x est voisin de 2. On peut donc admettre avec Francis la formation de la combinaison.



Les courbes (1), (2) et (3), figure 9, forment un faisceau concourant qui montre que l'équilibre dans la solution est tout différent à des températures même voisines.

L'influence de la température a été étudiée sur une solution pour laquelle $x = 4,69$. Cette assez forte concentration a permis de diminuer l'erreur due à la lecture difficile. La courbe D, figure 8, montre l'influence de la température sur le p. r. Celui-ci atteint une limite dès 40°C . (20°). Au contraire, en-dessous de 20°C . la température semble jouer un rôle prépondérant.

Afin de vérifier, puisque les mesures polarimétriques étaient difficiles, qu'il n'existait pas de phénomène de mutarotation, des lectures ont été faites de 15 minutes en 15 minutes pendant 1 heure, puis de 30 minutes en 30 minutes pendant 4 heures. La rotation lue à chaque pointé a été trouvée constamment égale, aux erreurs d'expérience près.

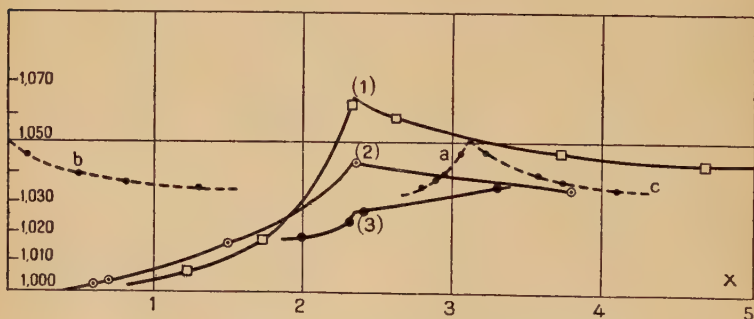


Fig. 9. — Camphre + Phénol.

Courbe 1 : $d_{18}^{17} = d(x)$.

— 2 : $d_{18}^{19} = d(x)$.

— 3 : $d_{25}^{25} = d(x)$. A. W. Francis

Camphre + Phénol + Eau.

Courbes a, b, c : $d_{18}^{17} = d(x)(x_{aq})(X)$.

SYSTÈME TERNAIRE. — On ne peut préparer que des solutions contenant un nombre de moles d'eau restreint. Les courbes a, b, c, figure 8, montrent que le p. r. de la solution augmente avec le nombre de molécules d'eau.

Les courbes a, b, c, de la figure 9 donnent la variation de la densité des mélanges ternaires en fonction de x , x_{aq} et X . La présence d'eau fait décroître la densité. La courbe représentative ne présente pas de point anguleux. L'influence de l'eau semble de moins en moins impor-

tante. On ne peut dépasser l'abscisse $x_{aq} = 1,5$. La solubilité max. de l'eau dans ce mélange étant atteinte à 17° .

Il résulte des essais faits avec le système binaire que les résultats trouvés sont en accord avec ceux de Francis et qu'on peut conclure à la formation d'un complexe : 1 mole camphre 2 moles phénol. L'introduction de moles d'eau dans la solution ne semble pas amener la formation d'autres complexes (Pariaud et Chapas (64)).

Système ternaire camphre-acétone-eau.

Le système binaire camphre-acétone a été étudié par Malosse (13). Le p. r. présente un minimum lorsque $x = 10$.

Je n'ai étudié que les solutions ternaires. Le pointé polarimétrique

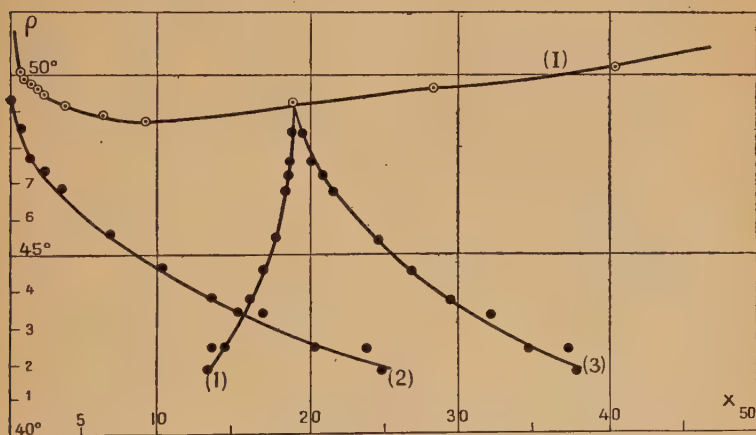


Fig. 10. — Camphre + Acétone + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

Courbe I : $\rho_D = \rho(x)$ d'après les données de Malosse.

est très facile. Au cours des essais, j'ai constaté que la limite de solubilité de l'eau dans une solution de 10 g. de camphre dans 50,408 g. d'acétone était atteinte pour 29,20 g. Le volume total est alors de 100 cm^3 .

Le premier essai, préparé dans l'acétone anhydre compte 18,74 moles de solvant pour 1 de camphre. Le p. r. de cette solution est en accord avec celui déterminé à l'aide de la courbe tracée grâce aux points donnés par Malosse (fig. 10, courbe I).

Sur les courbes 1, 2 et 3, figure 10, on remarque que l'eau a pour

effet de diminuer considérablement la valeur du p. r. des solutions acétoniques. Le remplacement des premières moles d'acétone par des moles H_2O produit un effet beaucoup plus considérable que lorsque les solutions contiennent déjà une certaine quantité d'eau.

La densité croît en fonction du nombre de moles d'eau, puis se stabilise sensiblement lorsque l'on atteint la limite de solubilité de l'eau dans le mélange, soit 29,2 g. d'eau pour 10 g. de camphre dissous dans 50,408 g. d'acétone (G. Chapas et J. C. Pariaud) (62).

Système ternaire camphre-éther-eau.

Darmois a montré que le p. r. du système binaire ne variait pas, quelles que soient la concentration et la température.

Pour le système ternaire, les pointés sont faciles, mais il faut

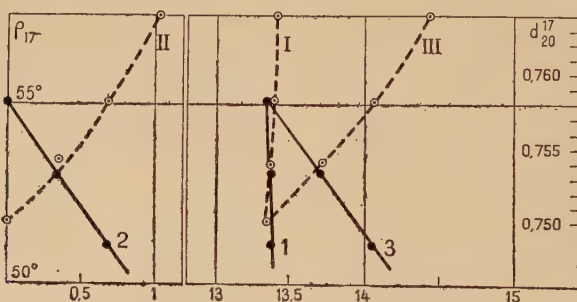


Fig. 11. — Camphre + Ether + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

— I, II, III : $d_{20}^{17} = d(x)(x_{aq})(X)$.

prendre de grandes précautions à cause de la volatilité de l'éther. La limite de solubilité est atteinte pour 100 cm³ de solution, contenant :

10,000 g. de camphre 65,268 g. d'éther 1,20 g. d'eau

La figure 11, courbes 1, 2 et 3, montre que le p. r. de la solution varie linéairement dans l'intervalle étudié. Il semble donc que l'action de l'eau sur l'activité optique du camphre doive se trouver ainsi bien établie puisque le p. r. du camphre en solution dans l'éther est constant.

Les courbes I, II et III, fig. 11, montrent que la variation de la densité n'est pas linéaire mais d'autant plus rapide que x est plus grand.

— L'échantillon de dioxane à ma disposition était extrêmement

faible. Je n'ai fait qu'une seule détermination, qui a montré que le p. r. trouvé n'était pas, comme dans l'éther ou l'hexane, celui du camphre pur mais inférieur à cette valeur.

Camphre : 2,500 g. Dioxane : 23,212 g. $\rho_D^{17} = 49^{\circ}83$

— Dans l'acide sulfurique anhydre, aucune mesure ne peut être faite, car il y a un fort dégagement de SO_2 . Il en est de même dans les solutions d'acide fort.

CHAPITRE V

RÉSULTATS

Fenchone

Système binaire fenchone-méthanol.

Système ternaire fenchone-méthanol-eau.

Aucune étude n'a été notifiée sur les solutions méthyl-alcooliques de fenchone. L'alcool employé ne possède qu'un seul atome de carbone. Sa molécule se rapproche donc de celle de l'eau. On comparera son action à celles d'alcools à radicaux plus lourds C_2H_5 , C_4H_9 , etc.

SYSTÈME BINAIRE. — A 17°C le p. r. de la fenchone utilisée est $+39^{\circ}50$. La solution la moins concentrée employée contient 1,185 g. de fenchone pour 25 cm^3 . L'erreur relative est déjà forte.

La figure 12, courbe IV, montre que la variation du p. r., d'abord rapide, diminue lorsque le nombre de moles de solvant augmente. La courbe tend vers une limite voisine de $+28^{\circ}$. L'extrapolation de la courbe du côté des solutions concentrées montre que l'on atteint, à la limite, une valeur voisine de $39^{\circ}50$. Cette conclusion est analogue à celle donnée dans le cas du camphre.

La densité décroît rapidement de 0,950 environ à 0,840 pour $x=12$; puis tend vers une limite pour les valeurs supérieures à $x=15$ où $d_{20}^{15}=0,834$ cette limite semble voisine de 0,796, densité de l'alcool méthylique. Cette courbe présente une allure logarithmique; on n'y trouve pas de point anguleux.

SYSTÈME TERNAIRE. — Dans le cas de ces solutions, j'ai employé des quantités de fenchone variables et des quantités d'eau fixes. Les résultats trouvés montrent que la valeur absolue du p. r. de la fen-

chone dans le mélange ternaire diminue avec l'accroissement de x_{aq} .

La figure 12, courbes I, II, III, représente la variation de ρ_{15} . On voit que le même nombre de moles H_2O ou CH_3OH produit sur le p. r. une variation très différente. Dans une solution anhydre, si 10 moles de solvant se trouvent en présence d'une mole de corps actif :

$$x = 10, \quad \rho = 31083.$$

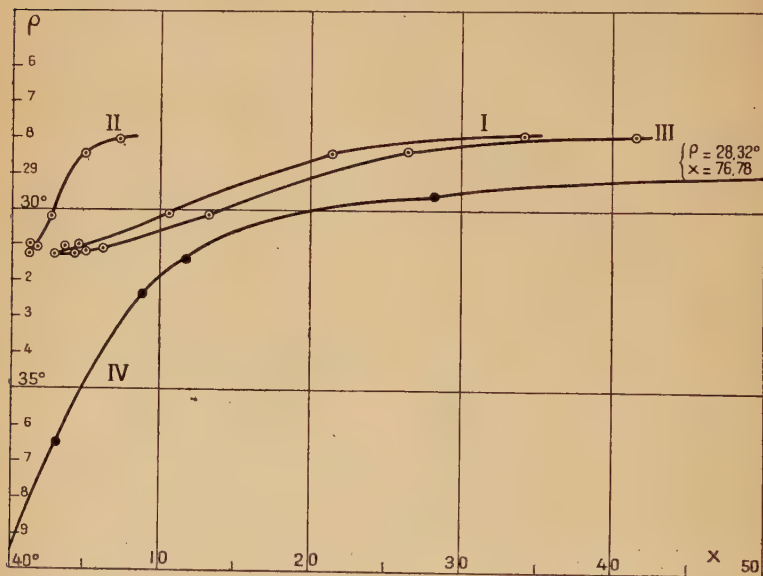


Fig. 12. — Méthanol + Fenchone.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{15} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

Méthanol + Eau + Fenchone.

Courbe IV : $\rho_D^{15} = \rho(x)$.

Dans un système ternaire, si 1 mole de fenchone se trouve en présence de 10 moles de solvant (la fig. 12, courbe III donne $x_{aq} = 2,2$).

$$X = 10, \quad \rho = 30066.$$

Le remplacement de 2,2 moles d'alcool par 2,2 moles d'eau a donc produit un abaissement du p. r. égal à 1°17.

La courbe III, figure 12, tend vers la même asymptote que la courbe IV, figure 12, ce qui montre qu'à la limite l'influence des moles OH_2 est comparable à celle des moles CH_3OH .

Les courbes correspondantes des densités ont une allure logarith-

mique. Elles tendent vers une limite pour les grandes valeurs de x . Elles ne présentent pas de point anguleux. L'influence des moles d'eau dans les solutions ternaires est prépondérante jusqu'à une certaine concentration ($x_{aq} \neq 40$), elles ne jouent plus aucun rôle aux plus fortes concentrations.

Système binaire fenchone-alcool éthylique.

Système ternaire fenchone-alcool éthylique-eau.

Aucune étude des propriétés physiques et chimiques de ces solutions n'a été faite jusqu'ici. Deux séries d'essais ont été menées parallèlement, l'une utilisant l'échantillon dont le p. r. est $65^{\circ}75$, l'autre un échantillon de p. r. $39^{\circ}50$.

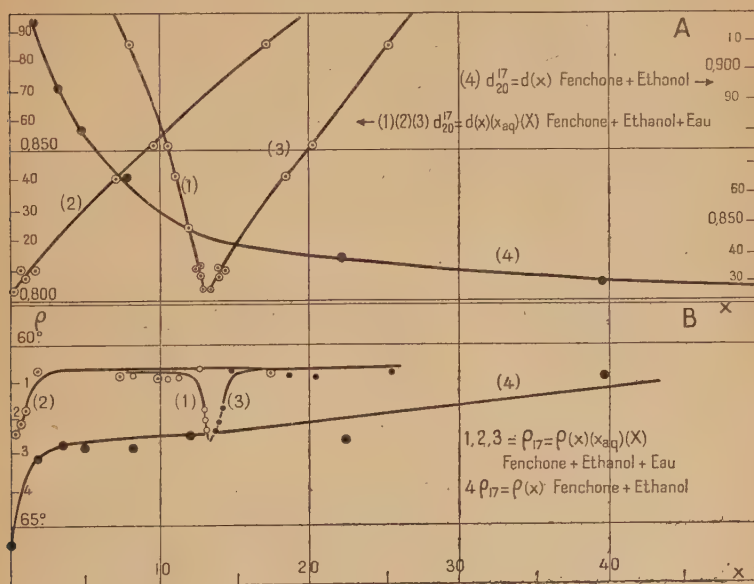


Fig. 13 A.

Fig. 13 B.

SYSTÈME BINAIRE. — *Echantillon* + $65^{\circ}75$. — La courbe 4, figure 13 B, montre que la présence d'alcool diminue le p. r. de la fenchone. Rapidement, avec les premières moles introduites, puis la courbe prend une allure rectiligne peu inclinée. Les solutions les

moins concentrées sont celles où l'erreur est la plus forte. La courbe IV, figure 13 A, montre que la densité diminue rapidement avec la concentration en fenchone pour atteindre une limite (0,805 pour $x=40$). Cette courbe ne présente pas de point anguleux.

Echantillon + 3g°50. — La courbe 4, figure 14, montre que l'on obtient des résultats analogues aux précédents. L'action des moles de solvant sur une mole de fenchone est moins rapide dans ces deux séries d'essais que dans le cas des solutions de camphre. Malgré la différence des p. r. des 2 échantillons, due à une inversion optique, les résultats sont du même ordre. Ils montrent que l'empêchement stérique dû aux deux radicaux méthyles joue un rôle évident.

La densité des différents essais varie rapidement pour les fortes

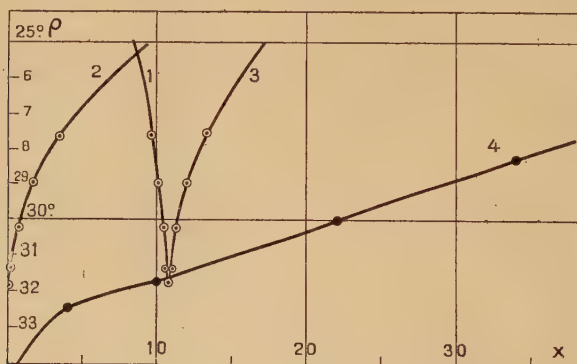


Fig. 14. — Fenchone + Alcool éthylique.

Courbe 4 : $\rho_D^{17} = \rho(x)$.

Fenchone + Alcool éthylique + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq}) (X)$.

concentrations en fenchone et tend vers une limite pour les faibles. Les courbes représentatives ne présentent aucun point anguleux dans la région étudiée, contrairement au camphre.

Variation du p. r. en fonction de la température. — La variation du p. r. des solutions précédentes, obtenue avec l'échantillon 3g°50, a été étudiée en fonction de la température. Les températures ont été choisies de façon à n'être jamais trop inférieures à la température ambiante et jamais trop fortes, pour éviter une évaporation du solvant, qui aurait causé un changement de la concentration. Elles ont été vérifiées au début et à la fin de chaque opération, et les pointés refaits lorsque la différence excédait 0°5 C. La variation de la température a un effet totalement différent sur les diverses solutions, bien

que son accroissement amène toujours celui du p. r. Les courbes de la figure 15 A représentent cette variation pour les solutions où $x = 34,03$ (1), 22,22 (2), 10,16 (3) et 4,03 (4). En prenant 2 essais, par exemple : $x = 10,16$ et $x = 22,22$ à une température donnée (courbes 3 et 2), on constate qu'en dessous de la température $36^{\circ}5$ C, un accroissement de la concentration en fenchone augmente la valeur du p. r. ; au-dessus de cette température, le p. r. est abaissé. Les courbes représentatives se coupent toutes 2 à 2.

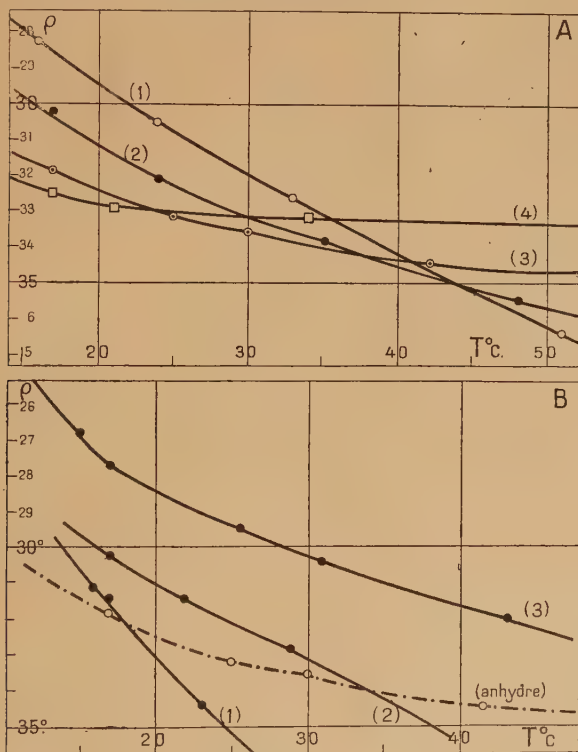


Fig. 15 A. — Fenchone + Ethanol.

$$\rho = \rho(t).$$

Fig. 15 B. — Fenchone + Ethanol + Eau.

$$\rho = \rho(t).$$

De l'étude du système binaire, on peut conclure que l'influence du solvant se traduit par une brusque diminution du p. r. de la solution jusqu'à $x = 4$; puis par une variation linéaire lente en fonction de l'accroissement de x , ceci quel que soit l'échantillon. L'influence du

solvant est beaucoup moins importante que dans le cas des mélanges binaires correspondants de camphre.

SYSTÈME TERNAIRE. — Comme dans le cas des solutions binaires, une comparaison a été établie entre les deux échantillons de corps actif.

Echantillon 65°75. — Pour les essais préparés, la densité et l'indice de réfraction ont été déterminés ainsi que le p. r. La limite de solubilité a été atteinte dans un essai contenant 4,115 g. de fenchone, 11,230 g d'eau et ajusté à 25 cm³ avec de l'alcool absolu. A 17° C, deux phases restaient en présence, qui ont été homogénéisées à 50° C.

Empruntant les mêmes axes de coordonnées que pour le système binaire, la figure 13 B, courbes 1, 2, 3, représente la variation du p. r. des solutions en fonction de x , x_{aq} et X . On voit que ρ_D^{17} décroît rapidement en fonction du nombre de molécules d'eau. Lorsque x_{aq} devient supérieur à 2, le p. r. devient pratiquement indépendant de la concentration en moles H₂O.

La variation correspondant à l'introduction de 2 moles d'eau pour 1 de fenchone est de 2°, tandis qu'elle atteignait 10° dans le cas du camphre. Dans les 2 cas, le p. r. se stabilise après l'introduction de 2 moles d'eau, pour une concentration $c = 0,16$.

La figure 13 A porte les courbes 1, 2, 3, correspondant à la variation de la densité (d_{20}^{17}). Celle-ci croît rapidement avec la concentration en eau. On ne remarque aucun point anguleux, les 4 premiers points ne différant que par des erreurs d'ordre d'expérience.

Echantillon 39°50. — Les densités des solutions correspondant à cet échantillon présentent une variation analogue à celles de l'échantillon précédent. La figure 14, courbes 1, 2, 3, montre que l'introduction des premières moles H₂O amène, comme dans le cas précédent, une brusque variation du p. r.

Devant les résultats comparés, obtenus entre le camphre et la fenchone, il semblerait normal d'accorder un rôle à l'empêchement stérique qui apparaît dans celle-ci.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Les essais ont été pratiqués avec 3 solutions de fenchone 39°50. Pour chacun d'eux :

(1)	$x = 10,77$	$x_{aq} = 0,23$	$X = 11,00$
(2)	$x = 10,55$	$x_{aq} = 0,74$	$X = 11,29$
(3)	$x = 9,69$	$x_{aq} = 3,62$	$X = 13,31$

La figure 15 B représente la variation du p. r. en fonction de la température. Dans ces trois essais, x est très voisin, on a donc représenté sur le même graphique la variation du p. r. d'une solution anhydre $x_{aq} = 0$; $x = 10,15$.

Il se forme, comme dans le cas du système binaire, un réseau de courbes. Dans l'intervalle de température étudié, l'influence est maximum pour la plus faible concentration en eau. Il faut cependant remarquer que la solution anhydre est celle qui présente la plus faible variation.

Indices de réfraction. — L'indice de réfraction a été déterminé à 16° C à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich.

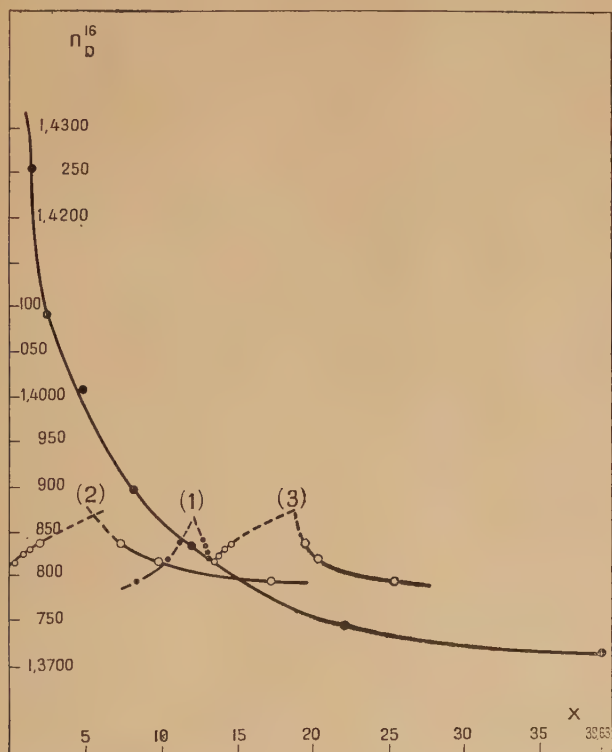


Fig. 16. — Fenchone + Ethanol + Ean. Indices de réfraction à 16° C.

$$n_D^{16} = n(x)(x_{aq})(X).$$

Dans le cas du système binaire, les points représentatifs se placent sur une courbe régulière d'allure hyperbolique. Au contraire, les points représentant la variation de n en fonction de x , x_{aq} et X , pour le système ternaire, se placent sur 2 arcs de courbe. Ceci indique une anomalie que l'on n'a pas retrouvée dans l'étude des densités.

La figure 16 traduit les résultats obtenus.

Système binaire fenchone-alcool butylique norm.
Système ternaire fenchone-alcool butylique-eau.

Aucune étude n'a été publiée à propos des systèmes binaires et ternaires de fenchone dans l'alcool butylique anhydre et aqueux.

SYSTÈME BINAIRE. — La variation du p. r. avec la concentration, à 17°C, montre que celui-ci décroît d'abord rapidement pendant l'introduction des 5 premières moles de solvant. Elle présente une allure logarithmique. L'extrapolation de la courbe représentative (fig. 17,

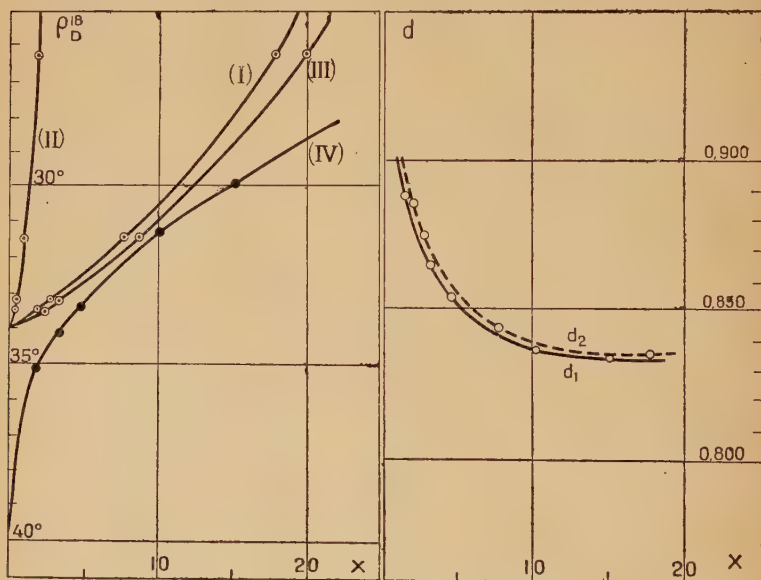


Fig. 17. — Fenchone + Alcool butylique normal.

Courbe IV : $\rho_D^{18} = \rho(x)$.

Courbe d_1 : $d_{20}^{18} = d(x)$.

Fenchone + Alcool butylique n + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{18} = \rho(x)(x^{aq}) (X)$.

Courbe d_2 : $d_{20}^{18} = d(x)$.

courbe IV), montre que pour $x = 0$ on obtient la valeur 39°50, propre à la fenchone. On peut remarquer que pour un alcool dont le radical est CH_3 la variation du p. r. est pratiquement nulle pour les valeurs de x supérieures à 20, tandis que pour le radical C_4H_9 l'influence des moles de solvant est encore fort appréciable.

Pour CH_3OH , variation du p. r. 10 par apport de 30 moles d'alcool (20 à 50).

Pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, variation du p. r. 10 par apport de 4 moles butanol (20 à 24).

La densité décroît rapidement lorsque x est compris entre 0 et 7, puis atteint très vite une limite vers $x = 15$. La courbe d_1 , figure 17, ne présente pas de point anguleux dans l'intervalle de concentration étudié.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Dans les limites de température utilisées, de 11° à 47°C , deux essais de concentrations très différentes ont été étudiés. Pour une forte concentration en fenchone, $x = 1,75$, l'influence est très faible (courbe 1, fig. 18). La variation est beaucoup plus sensible, et de plus en plus lorsque la température croît, avec un essai relativement dilué : $x = 10,35$ (courbe 2). Les deux courbes se coupent en un point d'abscisse $t = 34^\circ \text{C}$, d'ordonnée $\rho'_D = 36,66$.

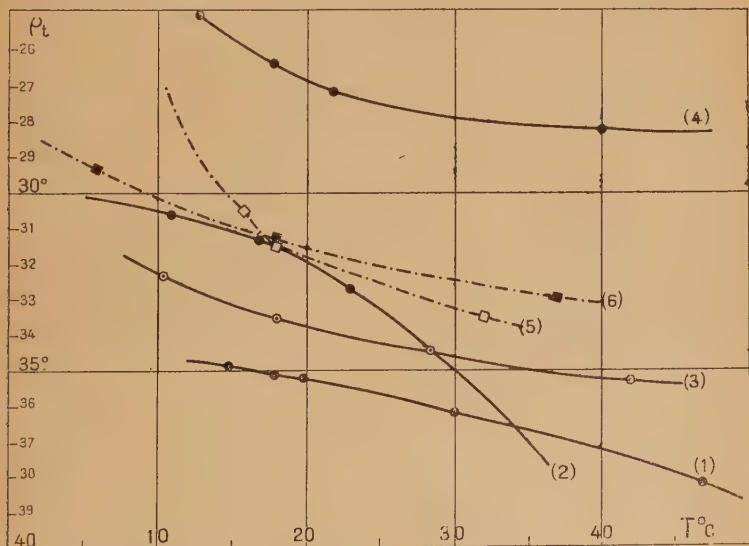


Fig. 18. — Fenchone + alcool butylique.

Courbes 1, 2 : $\rho = \rho(t)$.

Fenchone + Alcool butylique + Eau.

Courbes 3, 4, 5, 6 : $\rho = \rho(t)$.

SYSTÈME TERNAIRE. — J'ai choisi comme constante, soit la masse de fenchone, soit la masse d'eau contenue dans 25 cm^3 de solution.

a) *Solutions contenant 0,500 g. $\text{H}_2\text{O}/25 \text{ cm}^3$ solution.* — En faisant une légère extrapolation, on peut obtenir sur la courbe repré-

sentative du p. r. en fonction de x_{aq} celui d'une solution contenant uniquement de la fenchone et 0,500 g. d'eau/25 cm³. On trouve figure 17, courbes I, II, III, la représentation graphique des résultats obtenus. La densité des essais a été prise à 17° et le p. r. à 18° C. Les courbes I et III se rejoignent en un point dont l'abscisse, quoique très petite, n'est pas nulle. On voit (courbe II), que l'apport de molécules d'eau produit une brusque chute du p. r. Le remplacement des moles de fenchone par des moles de butanol fait décroître la valeur du p. r. de la solution, mais moins rapidement que dans le système binaire.

La densité de ces solutions en fonction de x donne une courbe d_2 , figure 17, qui montre que l'influence de la masse d'eau ajoutée, commune à chaque solution, semble être la même, quelle que soit la concentration en corps actif.

Pour deux solutions dont les concentrations sont (courbe 3) (fig. 18) $x = 2,02$, $x_{aq} = 0,39$ (courbe 4) : $x = 18,12$, $x_{aq} = 2,04$ l'influence de la température a donné des résultats pratiquement analogues. Cette influence reste faible entre 10° et 42° C. Il semble que les moles H₂O jouent un rôle modérateur.

b) *Solutions contenant 5,884 g. de fenchone/25 cm³ solution.* — Dans ce cas, x_{aq} peut s'annuler si l'on tend à obtenir une solution anhydre. Les résultats trouvés dans cette série d'essais sont très surprenants. Aux erreurs d'expérience près, à 19° C le p. r. ne varie pas avec la masse d'eau introduite. Sur 6 essais, les valeurs extrêmes déterminées sont 31°52 et 31°25.

Le graphique représentant la variation de la densité en fonction de x_{aq} présente une singularité : la densité décroît linéairement de 0,8562 à 0,8510 lorsque x_{aq} varie de 0 à 1 ; puis elle croît jusqu'à 0,860 pour $x_{aq} = 1,64$. Ceci semble indiquer la formation d'un complexe dans le système ternaire.

Deux essais de concentration :

$$\begin{array}{ll} x = 5,33 & x_{aq} = 0,23 \text{ (courbe 5)} \\ x = 5,05 & x_{aq} = 1,64 \text{ (courbe 6)} \end{array}$$

ont été étudiés à différentes températures. Les résultats obtenus (courbes 5 et 6, fig. 18) peuvent expliquer que les p. r. aient été trouvés constants en fonction de la concentration en eau à 19° C. En effet, les 2 courbes obtenues en faisant varier la température de 6° à 37° C se coupent en un point dont l'abscisse est peu différente de 19° C. A cette température, les p. r. des 2 solutions sont très voisins. On voit aussi que le p. r. décroît avec la température. En dessous de 19° C, les solutions contenant peu d'eau ont un p. r. inférieur à celles contenant plus de moles H₂O. C'est l'inverse en dessus de 19° C.

Système binaire fenchone-alcool isobutylique.

Système ternaire fenchone-alcool isobutylique. Eau.

Il m'a paru intéressant de comparer le rôle joué par le radical en chaîne droite de l'alcool butylique normal avec le radical isobutylique.

SYSTÈME BINAIRE. — En représentant le p. r. en fonction de x (fig. 19, courbe IV), on constate que la courbe obtenue a une allure analogue à celle de l'alcool butylique normal. On retrouve comme

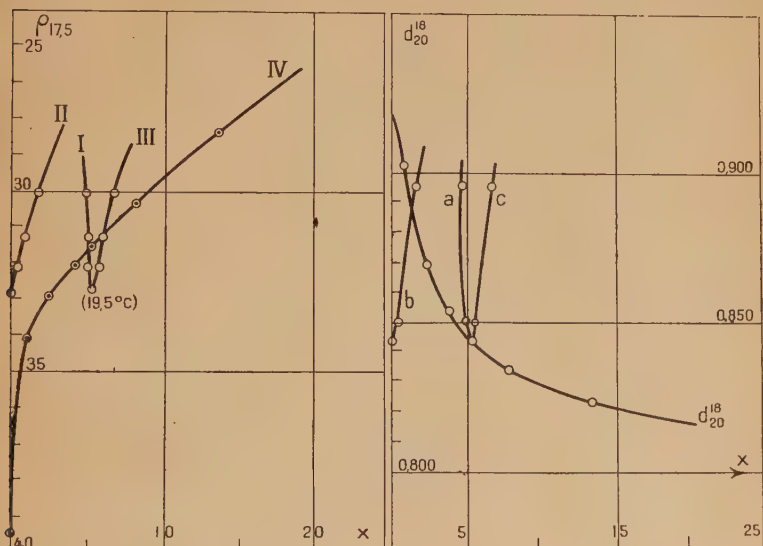


Fig. 19. — Fenchone + Alcool isobutylique.

Courbe IV : $\rho_D^{17,5} = \rho(x)$.

— d : $d_{20}^{18} = d(x)$.

Fenchone + Alcool butylique + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{19,5} = \rho(x)(x_{aq})(X)$.

$d_{20}^{18} = d(x)(x_{aq})(X)$.

dans le cas précédent la valeur $\rho_D = 39^{\circ}50$ lorsque x tend vers 0. Entre 2 et 5 moles de solvant la variation est dans les deux cas $0,555$ degré/mole. Pour les valeurs de x supérieures à 5 le p. r. des solutions isobutyliques se stabilise moins vite que celui des solutions butyliques.

Les densités déterminées à 18°C varient en fonction de x sur une courbe d'allure logarithmique. La densité décroît d'abord rapidement, puis tend vers une limite. La courbe d , figure 19 ne présente comme dans le cas de l'alcool butylique aucune anomalie.

Variation du p. r. en fonction de la température. — L'influence de la température a été étudiée sur des essais de concentration

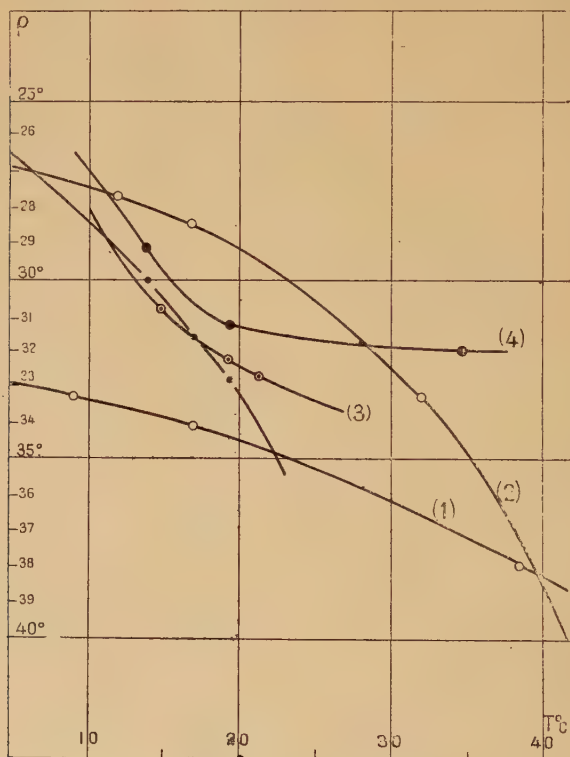


Fig. 20. — Fenchone + Alcool isobutylique.

Courbes 1, 2 : $\rho = \rho(t)$.

Fenchone + Alcool isobutylique + Eau.

Courbes 3, 4 : $\rho = \rho(t)$.

$c = 0,118$ et $c = 0,621$. Dans le cas de l'alcool butylique normal les concentrations correspondantes étaient $c = 0,138$ et $c = 0,480$. Les résultats obtenus sont comparables. C'est dans les essais à plus forte concentration que l'influence de la température est la moins importante. Entre 9° et 38°5 C le pouvoir rotatoire augmente en fonction de

la température. Les deux courbes se coupent en un point voisin de l'abscisse 40°C . A cette température les deux solutions ont donc un p. r. commun (voir fig. 20).

SYSTÈME TERNAIRE. — A concentration sensiblement égale, une nette variation du p. r. pris à $19^{\circ}5\text{C}$ des solutions isobutyliques aqueuses a été observée, tandis que les solutions butyliques aqueuses présentaient un p. r. sensiblement constant. On a montré que ce résultat n'était dû qu'à une coïncidence entre les p. r. des solutions a une température donnée. Les courbes I, II, III, figure 19, représentent la variation du p. r. en fonction de x , x_{aq} , X. On remarquera que le p. r. de la solution anhydre est supérieur à celui trouvé dans les mêmes conditions de concentration à 17°C . On en conclut que l'accroissement de la température a produit un relèvement sensible du p. r. ($1^{\circ}10$ pour $20^{\circ}5\text{C}$). Les résultats obtenus montrent que le pouvoir rotatoire de la solution décroît rapidement lorsqu'on remplace les molécules d'alcool par des molécules H_2O .

On pourrait établir un dosage de l'eau dans l'alcool isobutylique industriel, en employant la même méthode que celle que j'ai proposée dans le cadre des solutions éthyliques de camphre (63).

Les densités des solutions déterminées à 18°C sont portées partiellement sur les courbes (a , b , c) figure 19, en fonction des abscisses habituelles. Contrairement aux solutions butyliques normales et dans les mêmes limites, la courbe ne présente aucun point anguleux.

Aucune différence essentielle n'a donc été établie entre les solutions butyliques et isobutyliques. Cependant dans le cas des premières on peut prévoir la formation d'un complexe.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Les deux essais envisagés correspondent aux concentrations :

$$x = 5,23 \quad x_{\text{aq}} = 0,32 \text{ (courbe 3) (fig. 20)}$$

et

$$x = 4,95 \quad x_{\text{aq}} = 1,67 \text{ (courbe 4)}.$$

Le p. r. croît avec la température rapidement avant 20°C puis tend vers une limite. Il semble que l'apport de molécules H_2O diminue considérablement l'action de la température à partir d'une certaine valeur de celle-ci. Les mêmes résultats avaient été observés dans le cas des solutions butyliques. On peut remarquer que dans les solutions d'alcool butylique normal, pour $c_1 = 0,046$, l'action de la molécule d'eau sur la solution est plus énergique que dans une solution d'alcool isobutylique aqueuse ou $c_1 = 0,047$, entre 20° et 40°C (alcool butylique $1^{\circ}41/\text{mole}$) (alcool isobutylique $0^{\circ}66/\text{mole}$).

Système binaire fenchone-alcool allylique.
Système ternaire fenchone-alcool allylique-eau.

La série d'essais étudiés dans le cas du système binaire a montré que le p. r. des solutions anhydres décroît très rapidement lorsque x augmente de 0 à 8. La courbe F figure 21 montre qu'il décroît de moins en moins rapidement lorsque x passe de 8 à 25. L'extrapola-

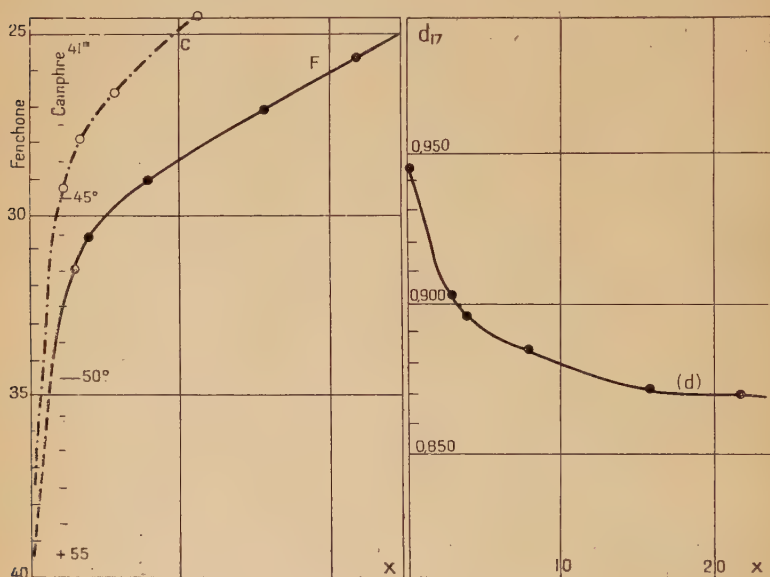


Fig. 21. — Fenchone + alcool allylique.

$$\rho_D^{19} = \rho(x).$$

$$d_{20}^{17} = d(x).$$

tion de cette courbe montre que l'on atteint encore lorsque $x = 0$ la valeur 39°50 de la fenchone pure.

On peut comparer, comme on le voit sur la figure 21 les résultats obtenus dans le cas du camphre et dans celui de la fenchone. Les variations du p. r. lorsque x croît de 1 à 6 correspondent à — 1,066 degré/mole pour la fenchone; — 1,20 degré/mole dans le cas du camphre.

La courbe d , des densités des solutions à 17°, figure 21, présente une allure logarithmique; elles décroissent de moins en moins rapi-

dement à mesure que le nombre des molécules de solvant augmente. La courbe tend lentement à partir de $x = 15$ vers la valeur de la densité de l'alcool allylique : 0,855. Elle ne présente aucun point anguleux.

Variation du p. r. avec la température. — Pour les trois essais étudiés : (1) $x = 2,70$; (2) $x = 7,75$; (3) $x = 21,69$ (fig. 22) on cons-

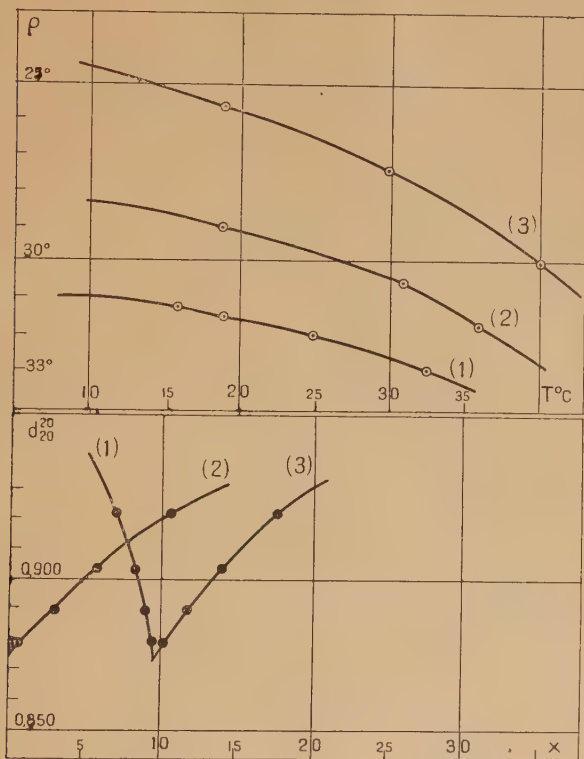


Fig. 22. — Fenchone + alcool allylique.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho = \rho(t)$.
(haut)

Fenchone + Alcool allylique + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $d_{20}^{20} = d(x)(x_{aq})(X)$.
(bas)

tate que la température a une influence d'autant plus forte que la concentration en corps actifs de la solution est plus faible. Par exemple entre 15° et 30° le p. r. varie de $1,167$ degré/degré C (3), $0,141$ degré/degré C (2), $0,108$ degré/degré C (1).

Les trois courbes obtenues n'ont aucun point commun dans l'intervalle de température considéré. En dessus de 40°C aucune mesure n'a été faite, elle aurait été entièrement faussée par le changement de concentration de la solution dû à l'évaporation du solvant. Comme dans le cas des solutions de camphre, l'influence de la température est faible comparée par exemple à celle obtenue avec des solutions dans l'alcool éthylique.

SYSTÈME TERNAIRE. — La concentration de fenchone employée est $c = 0,196$, suffisamment forte pour que l'erreur absolue sur le p. r. soit faible. Les solutions sont visqueuses et les pointés polarimétriques difficiles. Une agitation désordonnée facilite la lecture. La concentration en eau c_1 varie de $0,011$ à $0,235$, pour cette dernière la concentration de l'eau est supérieure à celle de la fenchone.

On a constaté que le nombre de moles H_2O introduites dans la solution par rapport au nombre de moles de corps actifs était sans influence sur le p. r. de la solution. Celui-ci reste en effet égal à $27^{\circ}58$, valeur justement trouvée dans le cas d'une solution anhydre de concentration $c = 0,187$.

La densité de la solution croît avec le nombre de molécules d'eau. Cette variation est sensiblement linéaire. d_{20}^{20} croît de $0,878$ à $0,921$ lorsque x_{aq} varie de $0,49$ à $10,60$. Cette dernière solution présente un point de trouble à 15°C (fig. 22, courbes 1, 2, 3).

La température a tout de même une influence sur le p. r. de ces solutions. A 16°C on obtient $27^{\circ}58$, puis à partir de 25°C et jusqu'à 47°C j'ai obtenu une valeur constante de $31^{\circ}44$.

Système binaire fenchone-alcool benzylique.

Système ternaire fenchone-alcool benzylique-eau.

Il m'a paru intéressant de comparer l'influence d'un alcool possédant un cycle benzénique dans son radical à celle des alcools aliphatiques.

SYSTÈME BINAIRE. — La lecture de la rotation obtenue avec des solutions benzyliques est difficile, aussi n'ai-je employé que des concentrations supérieures à $0,080$.

L'influence de l'alcool benzylique sur le p. r. est grande. Pour $x = 14$ le p. r. a déjà diminué d'environ $21^{\circ}50$. Dans le cas du camphre la variation obtenue dans les mêmes conditions est d'environ 24° . La courbe du p. r. pris à 16° présente en effet une tangente très inclinée (fig. 23 (A), courbe IV), cependant moins que dans le cas du camphre. La courbe extrapolée coupe l'axe des ordonnées au point $+ 39^{\circ}50$. L'influence du solvant diminue lorsque le nombre de ses

molécules croît mais reste grande après l'introduction de 15 moles d'alcool pour une de fenchone.

La variation de la densité représentée graphiquement : courbe IV, fig. 23 (B) est d'allure logarithmique. Croissant rapidement les densités tendent vers une limite dès $x = 15$ (1,045). La courbe ne présente pas de point anguleux.

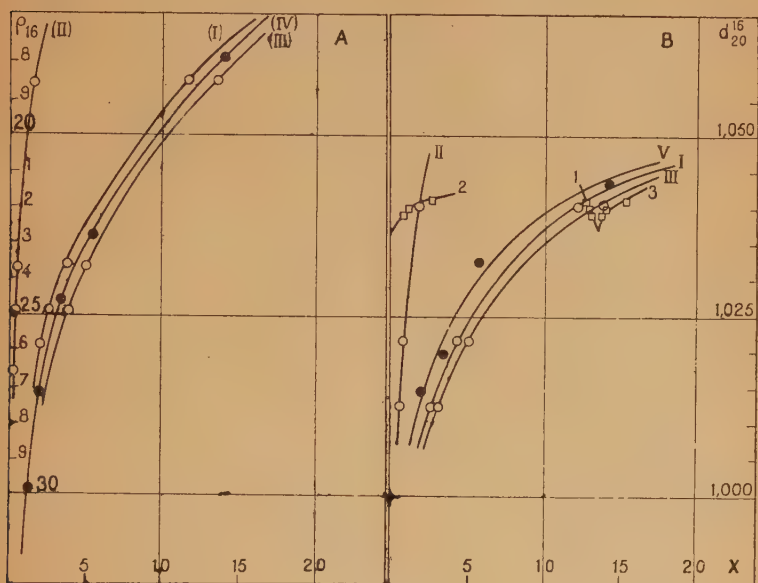


Fig. 23.

A. — Fenchone + Alcool benzylique.

$$IV : \rho_D^{16} = \rho(x)$$

Fenchone + Alcool benzylique + Eau.

$$(I) (II) (III) : \rho_D^{16} = \rho(x) (x_{aq}) (X).$$

B. — Fenchone + Alcool benzylique.

$$IV : d_{20}^{16} = d(x).$$

Fenchone + Alcool benzylique + Eau.

$$(I) (II) (III) : d_{20}^{16} = d(x) (x_{aq}) (X)$$

$$(1) (2) (3) : d_{20}^{16} = (eau \text{ variable}).$$

SYSTÈME TERNAIRE. — Les mélanges ternaires ont été étudiés de deux façons différentes soit à concentration fixe en eau, soit comme dans le cas général concentration fixe en fenchone.

a) *Concentration fixe en H₂O.* — La masse d'eau ajoutée est toujours égale à 0,500 g. d'eau/25 cm³. La limite de solubilité est atteinte à 14° C pour un mélange : fenchone : 2,655 g., alcool benzylique : 22,898 g., eau : 0,500 g.

Dans le cas du camphre on avait pu ajouter 0,700 g. d'eau à une solution de 2,500 g. de camphre dans 22,919 g. d'alcool benzylique.

Les courbes I, II, III, fig. 23 (A) représentent la variation du p. r. en fonction de x , x_{aq} , X . Elles montrent que l'influence de la molécule H₂O est très faible. Le p. r. d'un mélange ternaire diminue très peu par remplacement des moles d'alcool par des moles H₂O.

Les conclusions données pour le p. r. sont applicables dans le cas de la densité dont la variation représentée figure 23 (B), courbes I, II, III. Lorsqu'on remplace 0,6 mole d'alcool benzylique pour 0,6 mole d'eau la densité se trouve diminuée de 0,007.

b) *Concentration fixe en fenchone.* — On ajoute à une quantité de fenchone donnée des quantités d'eau variables. Les p. r. déterminés à 14°5 sont supérieures à ceux déterminés dans les mêmes conditions pour des solutions anhydres. L'influence est rapide et très vite limitée. Une solution anhydre a un p. r. voisin de 18°5 lorsque $x = 13$; une solution humide ou $x = 13,11$ et $x_{aq} = 0,53$; $\rho = 23°50$. Pour une autre solution humide ou $x = 13,08$ et $x_{aq} = 0,85$; $\rho = 29°77$. La limite est alors pratiquement atteinte, une solution pour laquelle $x_{aq} = 2,54$ possède en effet le même p. r. aux erreurs d'expérience près.

La densité est voisine de celle de l'eau, elle varie peu avec le nombre de moles d'eau. Pour les valeurs de x_{aq} citées la densité à 16° varie de 1,038 à 1,041 (fig. 23, courbes 1, 2, 3).

Variation du p. r. avec la température. — Le p. r. des solutions : ($x = 13,08$; $x_{aq} = 0,85$) et ($x = 12,83$; $x_{aq} = 2,54$) varie peu en fonction de la température. Dans chacun des cas on atteint rapidement une limite (vers 50° C) voisine de 23° pour la première et 22° pour la seconde. Les deux courbes sont sensiblement parallèles.

Système binaire fenchone-phénol.

Système ternaire fenchone-phénol-eau.

La concentration des solutions préparées est relativement forte par rapport à celle des autres solutions, ceci afin de se trouver dans les mêmes limites que celles employées pour le camphre et pour lequel Francis a montré que des solutions à faible ou trop forte concentration étaient solides à la température ordinaire. L'erreur sur les pointés polarimétriques peut atteindre 6', mais la concentration étant forte, l'erreur relative sur le p. r. est du même ordre que dans le cas d'autres

solvants pour lesquels la concentration en corps actif est nettement inférieure. La figure 24 représente la variation, à 16°5 C du p. r. de la fenchone en solution dans le phénol. L'addition de 0 à 3 moles de phénol à la fenchone pure fait varier ρ très rapidement. Puis, comme dans toutes les autres solutions, le p. r. tend vers une limite lorsque x croît.

La figure 24 porte l'ensemble des courbes représentatives du p. r.

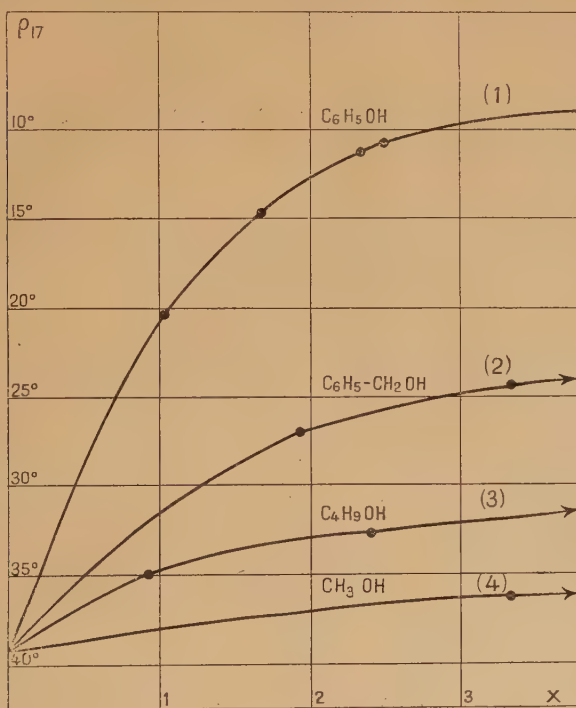


Fig. 24.

Courbe 1 : $\rho_D^{17} = \rho(x)$. Fenchone + Phénol.

— 2 : Fenchone + Alcool benzylique.

— 3 : Fenchone + Alcool butylique.

— 4 : Fenchone + Alcool méthylique.

en fonction de x pour les solutions de fenchone dans le phénol (1), dans l'alcool benzylique (2), dans l'alcool butylique (3), dans l'alcool méthylique (4). La comparaison ainsi établie présente une grande analogie avec celle établie dans le cas du camphre. Toutes ces courbes convergent vers un même point d'ordonnée +39°50' obtenu par extrapolation.

On remarquera que les abscisses portées par le graphique 24 sont fortement dilatées par rapport aux précédentes.

Lors de l'établissement des densités, aucune valeur de x n'a été prise inférieure à 1. En construisant la courbe d , figure 25, qui représente partiellement les résultats obtenus, on constate qu'entre 1 et 3 moles de solvant pour 1 de fenchone, la densité varie avec x

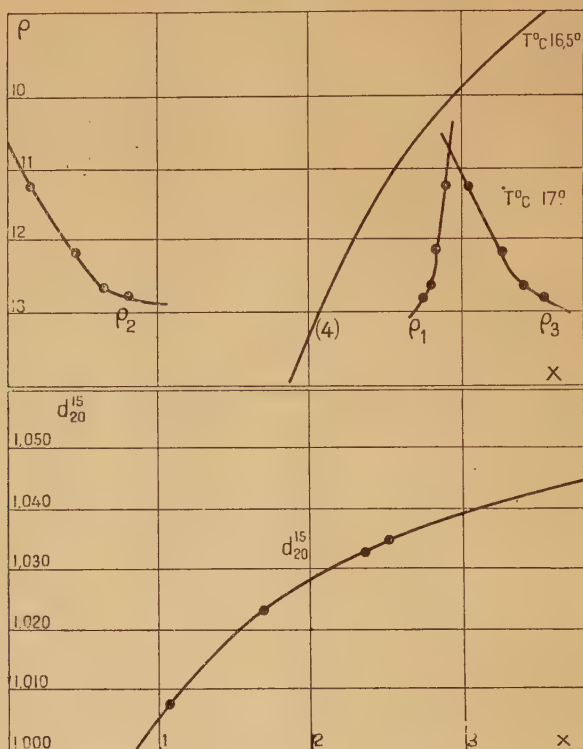


Fig. 25. — Fenchone + Phenol.

Courbe d : $d^{15}_{20} = d(x)$,

— 4 : $\rho^{16,5}_D = \rho(x)$.

Fenchone + Phénol + Eau.

Courbes ρ_1, ρ_2, ρ_3 : $\rho^{17}_D = \rho(x)$.

sur une courbe ne présentant aucun point anguleux. La comparaison avec les solutions de camphre montre que :

a) Dans les deux cas, la solution présente un p. r. très différent de .

celui du corps actif pour la fenchone ou de sa solution dans l'éther pour le camphre.

b) Les solutions dans le phénol présentent, à concentration égale, des p. r. très inférieurs à ceux des autres solutions.

c) La variation du p. r. des solutions en fonction de x est plus importante dans le cas du camphre que dans celui de la fenchone. Lorsque x croît de 0 à 3, le p. r. des solutions fenchone-phénol varie de 29°50; celui des solutions camphre-phénol de 36°50.

d) Le point anguleux relevé sur la courbe des densités des solutions de camphre n'existe pas dans le cas de la fenchone.

Variation du p. r. avec la température. — L'action de la température a été observée sur trois solutions pour lesquelles x est égal à :

(1) $x = 1,05$

(2) $x = 1,70$

(3) $x = 2,51$ (fig. 26)

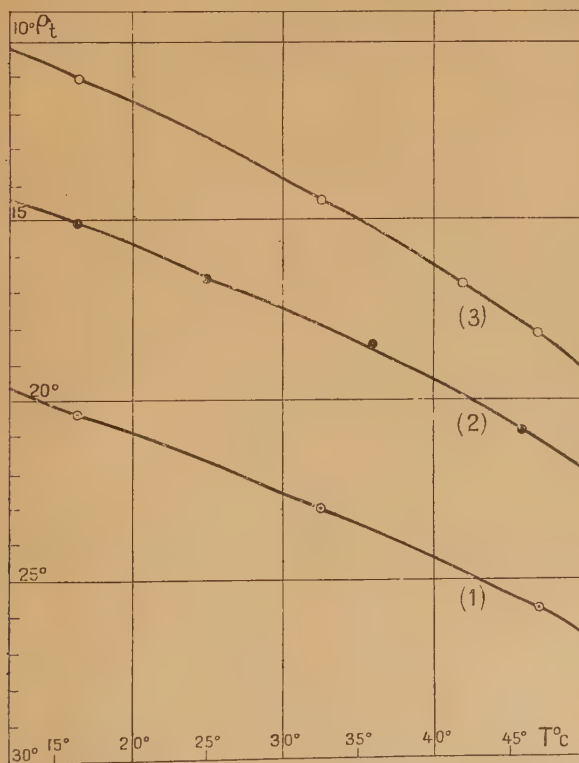


Fig. 26. — Fenchone + Phénol.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho = \rho(t)$.

On a remarqué que la lecture polarimétrique devenait de plus en plus facile à mesure que la température s'élevait. A partir de 40° C, la comparaison des plages au polarimètre est aisée. On peut penser que si le milieu était isotrope et biréfringent, l'agitation des molécules due à une élévation de température créerait une anisotropie comparable à celle obtenue à basse température par une vive agitation désordonnée. Par refroidissement, la lecture redevient difficile. Les limites de température sont 16°5 et 50° C. On a ainsi observé que, dans les limites fixées, le p. r. subissait une variation d'autant plus forte avec la température que la concentration en fenchone était plus faible :

Entre 16°5 et 47° C :

$$\begin{array}{ll} 1) c = 0,407; 0,0241/\text{degré C} & 2) c = 0,499; 0,0202/\text{degré C} \\ 3) c = 0,610; 0,0183/\text{degré C}. \end{array}$$

Dans les 3 cas, t augmentant, le p. r. augmente et se rapproche du p. r. propre de la fenchone. D'après l'allure des courbes, on peut dire que les équilibres des solutions avec la température sont comparables.

SYSTÈME TERNAIRE. — La concentration en corps actif a été choisie assez forte pour éviter le risque de cristallisation à température ambiante ($c = 0,372$). La concentration en eau c_1 est comprise entre 0,0069 et 0,0354. Le p. r. des solutions a été déterminé à 17° et la densité à 25° C. L'extrapolation des courbes (1) (2) (3) (fig. 25), montre que la solution anhydre présenterait un p. r. voisin de 10°50. La présence de moles d'eau accroît cette valeur jusque vers 13° pour 1 mole de H_2O ayant remplacé 1 mole C_6H_5OH . Le p. r. semble alors stabilisé, tandis que dans les solutions camphrées il croissait toujours après l'introduction de 2 moles d'eau.

Les densités des différents essais ne varient que d'une unité sur la 3^e décimale après la virgule (valeur moyenne 1,038).

Variation du p. r. avec la température. — Les mêmes constatations ont été faites pour le système ternaire que pour le système binaire à propos des lectures polarimétriques. Pour les 4 solutions envisagées, on a :

$$\begin{array}{llll} (1) x = 2,87 & x_{aq} = 0,16 & X = 3,03 & (2) x = 2,82 & x_{aq} = 0,45 & X = 3,27 \\ (3) x = 2,78 & x_{aq} = 0,63 & X = 3,41 & (4) x = 2,73 & x_{aq} = 0,80 & X = 3,53 \end{array}$$

Dans tous les cas, le p. r. des solutions est une fonction croissante de la température, comme dans le cas des solutions anhydres. Sur la figure 27, les courbes sont numérotées comme les essais correspondants. La courbe (3 anhydre) est placée ici comme référence ; sa

concentration en fenchone dans le phénol anhydre étant voisine de celle des essais pratiqués en solutions aqueuses L'essai (1) est nettement différent des 3 autres ; son p. r. croît rapidement avec la température jusqu'à 30° environ, puis, lorsque celle-ci augmente, la variation du p. r. devient moins importante. Au contraire, pour les

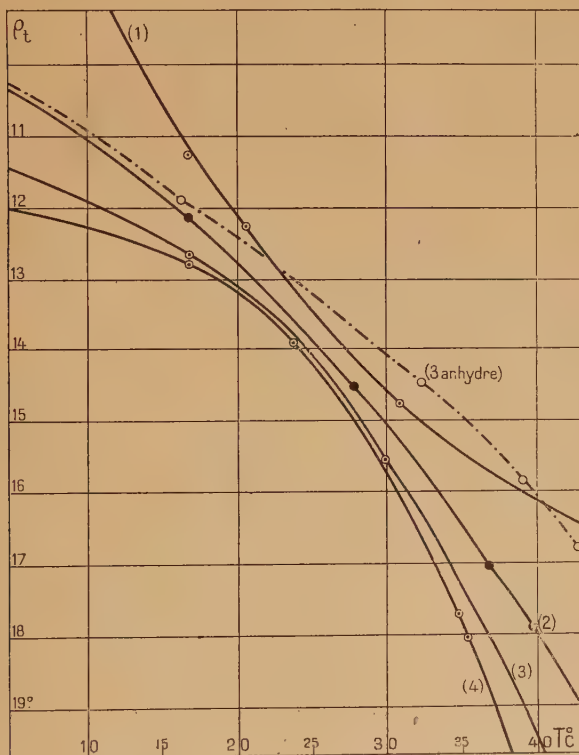


Fig. 27. — Fenchone + Phénol + Eau.

Courbes 1, 2, 3, 4 : $\rho = \rho(t)$.

essais (2) (3) et (4), le p. r. croît lentement lorsque la température augmente, puis beaucoup plus rapidement lorsqu'elle dépasse 25°. Vers cette température, les p. r. des quatre solutions ont une valeur peu différente. La famille des courbes présente l'aspect d'un faisceau d'hyperboles homofocales.

Système binaire fenchone-éther.
Système ternaire fenchone-éther-eau.

Dans le cas des solutions de fenchone dans l'éther, j'ai pu faire une étude comparative entre les solutions contenant la fenchone 65°75 et 39°50. Il est admis, dans le cas du camphre, que le p. r. déterminé dans l'éther est le p. r. propre du camphre.

Dans le cas de la fenchone 65°75, les valeurs déterminées au pola-

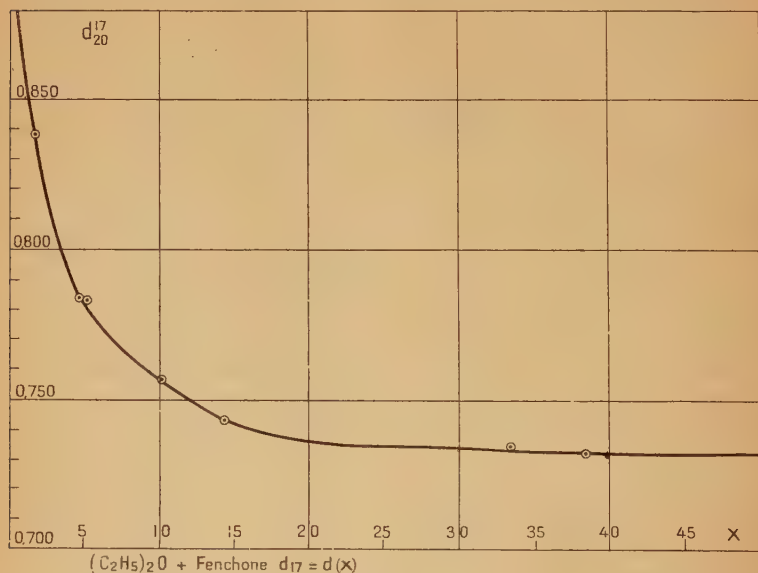


Fig. 28.

rimètre varie avec la concentration entre 66° et 65°66. Avec les moyens d'investigation employés, on peut dire que l'on reste dans le domaine des erreurs d'expérience. Le p. r. lu pour les solutions éthérées correspond donc au p. r. de la fenchone.

Dans le cas de la fenchone 39°50, les valeurs expérimentales se situent entre 39°40 et 39°85. Les mesures sont faites à 19°5. A 17°, on obtient les mêmes résultats. Il est difficile de faire des mesures à température supérieure à cause de la volatilité du solvant.

Les densités des essais déterminées à 17° permettent d'obtenir une courbe (fig. 28) déjà obtenue dans le cas de l'échantillon précédent.

SYSTÈME TERNAIRE. — On a préparé 10 essais qui, malgré une vive agitation, présentent 2 phases. On a prélevé la phase étherée saturée d'eau et, dans le cas de la fenchone 65°75, on a trouvé pour tous les essais un p. r. constant et égal à 65°, différent du p. r. de la fenchone. Un seul essai n'a donné qu'une seule phase : il correspond à $x = 2,54$, $x_{aq} = 0,04$ et son p. r. est de 65°22 intermédiaire entre celui de la solution saturée d'eau et celui de la solution anhydre. Il faut remarquer la différence de solubilité de l'eau dans les solutions étherées de camphre et de fenchone.

Limite de solubilité à 17° C : (camphre) :

Camphre : 10,000 g. Eau : 0,800 g. Ether : 65,092 g. pour 100 cm³
à 23° C (fenchone)

Fenchone : 18,668 g. Eau : 0,184 g. Ether : 58,262 g. pour 100 cm³

SOLUTION ACIDE DE FENCHONE

Essayant de dissoudre de la fenchone dans de l'acide nitrique, j'ai employé un acide de densité 1,40, ceci pour éviter un acide trop concentré qui nitrerait la fenchone, et un acide trop dilué (Reddelien 43). La solution fenchylique est devenue rouge avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il y aurait formation des acides diméthyltricarballoylique, diméthyl-malonique, et isocamphoronique. J'ai ensuite essayé un acide de densité 1,33, même à faible concentration il y a formation de 2 phases. Par chauffage, il y a un important dégagement de vapeurs nitreuses.

Un essai de solution chlorhydrique de fenchone a été préparé avec 0,08 g. de fenchone pour 25 cm³ de solution, acide à 21° Baumé. Il y a formation de 2 phases.

L'étude du p. r. de la fenchone en solution dans les acides minéraux a dû être abandonnée.

CHAPITRE VI

RÉSULTATS (*fin*)

Dérivés du camphre. — A. Oxime.

SYSTÈME BINAIRE CAMPHRE-OXIME — ALCOOL ÉTHYLIQUE

Il a paru intéressant de comparer l'influence des solvants sur le p. r. des molécules de camphre et de son oxime, dans laquelle le groupement carbonyle a été remplacé par le groupement moins réactif

$=C=N-OH$. Un seul solvant a été employé, l'alcool éthylique absolu ou aqueux.

Les résultats obtenus montrent que la concentration n'a pas d'influence sur le p. r. de l'oxime en solution dans l'éthanol (à 15° C) pour un intervalle très large. (Concentration comprise entre 0,01 et 2,5). Le p. r. lu varie entre 36°33 et 36°65, ce qui ne dépasse pas l'ordre des erreurs d'expérience.

La courbe représentant la variation de la densité avec x , ne

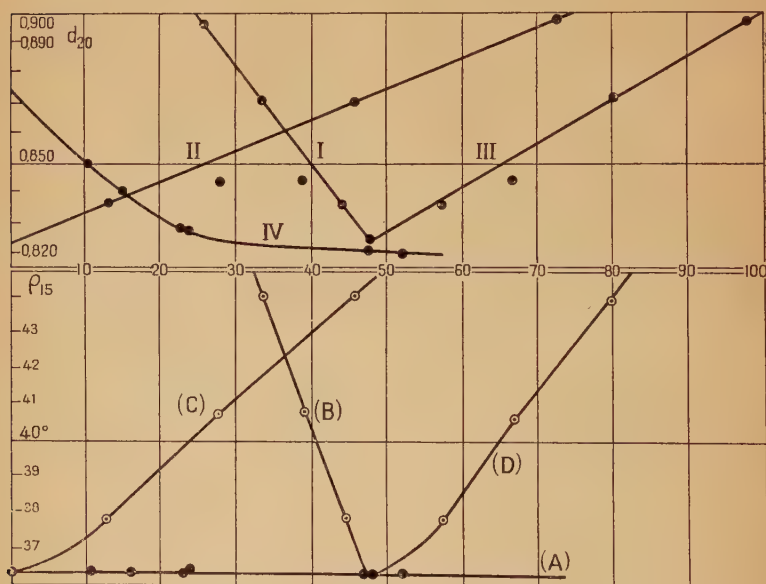


Fig. 29. — Camphre-oxime + Ethanol.

Courbe IV : $d_{20}^{20} = d(x)$.

Courbe A : $\rho_D^{15} = \rho(x)$.

Camphre-oxime + Ethanol + Eau.

Courbes I, II, III : $d_{20}^{16} = d(x)(x_{aq})$ (X).

$\rho_D^{15} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

présente aucune anomalie (fig. 29, courbe IV). Pour les grandes valeurs de x , la variation est faible, la densité tend vers une valeur limite.

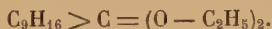
SYSTÈME TERNAIRE CAMPHRE-OXIME — ALCOOL ÉTHYLIQUE-EAU

La préparation des solutions a été faite jusqu'à limite de solubilité de l'eau dans une solution de 1,422 g. d'oxime pour 25 cm³. L'introduction de 11,161 g. d'eau à 1,422 g. d'oxime complétée à 25 cm³ par 9,837 g. d'alcool donne une solution hétérogène à 2 phases liquides. Cette solution ne présente qu'une seule phase à partir de 27° C. L'introduction de moles d'eau amène l'augmentation de la valeur absolue du p. r. Les moles H₂O ont donc une influence notable sur le p. r. de l'oxime, tandis que l'alcool éthylique n'en a pas (fig. 29, courbes B, C, D).

La densité est une fonction linéaire de x_{aq} . Elle varie de 0,824 à 0,897 lorsque x_{aq} varie de 0,00 à 72,82. Le remplacement de la fonction cétonique du camphre par une fonction oxime a donc considérablement modifié l'influence d'un solvant comme l'alcool éthylique sur le p. r. de la molécule.

B. — Acétal.

Le groupement cétonique du camphre est un groupement non saturé permettant d'obtenir l'acétalisation sous l'action de l'orthoformiate d'éthyle



SYSTÈME BINAIRE. — Les 10 essais préparés, et pour lesquels x varie entre 205,4 et 37,73, présentent un p. r. sensiblement constant, aux erreurs d'expérience près, très voisin de 23°, valeur trouvée pour l'acétal pur (les erreurs varient de 15' à 40' sur le p. r., elles sont les plus fortes pour les faibles concentrations). Les valeurs limites trouvées sont : 22°44 et 23°36. On pourrait conclure de ces résultats que la variation du p. r. du camphre en solution dans l'alcool éthylique est due au groupement non saturé C=O puisque, lorsque celui-ci est saturé par acétalisation, cette variation n'existe plus.

SYSTÈME TERNAIRE. — Le premier échantillon d'acétal épuisé, on en a préparé un second, qui après purification présente un p. r. de 26°50. On a vérifié que, dans l'éthanol anhydre, cette valeur se retrouve.

Les solutions présentent, à 18° C un p. r. variant de 26°50 à 20°16. Cette valeur est atteinte pour la solution présentant la limite de solubilité. Toutes ces solutions contiennent 4,670 g. d'acétal/25 cm³. A 18°, la limite de solubilité est atteinte pour 2,158 g. d'eau et 14,488 g. d'alcool. Le p. r. diminue très rapidement avec l'apport des premières moles d'eau (1°20 par mole H₂O pour $x_{aq} = 5$, et 4° par mole jusqu'à 3 moles H₂O). La courbe représentative a une allure logarithmique.

Les densités des solutions croissent linéairement en fonction de x , x_{aq} et X . On peut écrire $d_{20}^{20} = 0,9167$, $x_{aq} = 0,826$.

On a introduit dans les solutions aqueuses une quantité légèrement supérieure à la quantité calculée de Na_2SO_4 anhydre et repris le p. r. après 8 jours. En opérant à 18°C , comme dans la première série d'essais, on obtient des rotations semblables à celles déjà trouvées, aux erreurs d'expérience près ($8^\circ 26$ au lieu de $8^\circ 33$; $8^\circ 03$ au lieu de 8° ; $7^\circ 43$ au lieu de $7^\circ 53$). Le sulfate de soude n'est donc pas un déshydratant assez fort pour prendre l'eau des solutions. On pourrait en conclure que les moles d'eau sont rentrées dans la formation d'une nouvelle molécule.

CHAPITRE VII

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU CAMPHRE

Taboury et Queuille (65) ont montré par l'étude de l'effet Raman et du spectre d'absorption infra-rouge que la combinaison entre 1 mole de cétone et les phénols ne possède plus la fréquence fonctionnelle. La cétone libre est absente pour des proportions molaires convenables. Lecomte, Gray et Taboury (66) ont montré que les spectres de ces complexes sont voisins de la somme des spectres des constituants. La fonction cétonique y est encore représentée par un couple de fréquences et non plus par une seule. Ce couple est déplacé vers les basses fréquences.

Baly, Mardsen et Stewart (67), étudiant dans la région moyenne ultra-violet le spectre du camphre en solution alcoolique remarquèrent l'existence d'une bande d'absorption dans la région de 3000 \AA , avec un maximum à 2870 \AA . Hartley (68) obtint des résultats beaucoup moins sensibles que les précédents. Le camphre sublimé et condensé en gros cristaux ne semblait présenter aucune bande en solution alcoolique. En concentrant 10 fois plus les solutions, il obtint une légère bande qu'il attribua à la juxtaposition des groupes $-\text{CO}-\text{CH}_2-$. A partir de 3340 \AA , Darmois (5) a relevé une absorption très importante ne permettant les mesures qu'avec une cuve de moins de 1 mm. d'épaisseur. La solution méthylique de camphre présentait une bande d'absorption vers 2900 \AA . Hantzsch (69) puis Purvis (70), (71), (72), en comparant les spectres d'absorption du camphre et de son oxime attribuèrent la bande d'absorption à la fonction cétonique. Ce dernier (71) remarqua une bande identique dans le cas de la vapeur et dans celui des solutions éthyliques. Le changement de position des bandes d'absorption des solutions alcooliques de camphre en fonction de la concentration fut remarqué par Owen (73). Lucas et Schwob (74), dont le premier a émis la théorie des isomères

moléculaires du camphre, constatant une variation du spectre d'absorption avec les solvants et la concentration, de même qu'il y a modification du p. r. sous les mêmes influences, ont cherché l'origine de ces variations dans des associations moléculaires, essayant de ne pas établir de contradiction avec la théorie précédente. Les auteurs admettent que les moles dissoutes peuvent garder leur configuration et font l'hypothèse d'un couplage entre les résonateurs électroniques de la mole dissoute et les résonateurs des moles de solvant. Lucas (75) a montré, en 1930, qu'une théorie simple établit que les actions électrostatiques exercées entre ces résonateurs peuvent se traduire par un changement important dans les valeurs des fréquences d'oscillation.

Mme Ramart-Lucas (76) a trouvé que le maximum des bandes d'absorption pour le camphre en solution dans l'hexane était $2\,880\text{ Å}$. En solution acide, Lecomte et Perrichet (77) ont montré que le camphre présente une bande cétonique vers $2\,850\text{ Å}$; celle-ci disparaît en solution concentrée pour être remplacée par une absorption non sélective à partir de $2\,900\text{ Å}$. Les auteurs admettent, dans ce cas, la formation d'un composé comme le sel oxonium proposé par Baker.

Le spectre d'absorption du camphre à l'état de vapeur a été étudié dans la région ultra-violette. On s'est servi d'un tube cylindrique en pyrex de 20 cm. de longueur fermé par 2 fenêtres de quartz. On fait le vide après avoir introduit un échantillon de 5 g. environ de camphre parfaitement anhydre. La source lumineuse est un tube à hydrogène donnant un spectre continu ultra-violet. Les mesures faites à 15, 18, 50°C dans la région $4\,100\text{--}2\,500\text{ Å}$ n'ont pas révélé de bande d'absorption. Un autre spectrographe a permis d'étudier la région $2\,500\text{--}1\,900\text{ Å}$. On y relève des bandes de Schumann. L'absorption est complète dans la région $2\,000\text{ Å}$.

Cette absorption continue remarquée sur tout le spectre dès $4\,000\text{ Å}$, devenant complète vers $2\,000\text{ Å}$, a beaucoup gêné les mesures, car dans plusieurs clichés des bandes d'absorption ont été obtenues, qu'on n'a pu caractériser.

On a par la suite employé le même montage en utilisant un tube de 100 cm. de longueur et en plaçant entre le tube à hydrogène et le tube à camphre une lentille convergente permettant d'obtenir un faisceau de rayons parallèles. Une seconde lentille L_2 , dont la distance focale est 21,3 cm. est placée à 21,3 cm. de la fente. Un premier cliché de réglage montre que les aberrations de sphéricité de la lentille ne donnent pas un spectre régulier sur toute sa hauteur. L_2 , après plusieurs essais, est placée à 2 cm. environ de la fente. Le spectre de l'hydrogène est alors régulier. Le tube à camphre est alors calorifugé et maintenu à 50° .

Chaque cliché porte un spectre du cuivre en référence et, côte à

côte, un spectre continu de l'hydrogène et celui de la lumière traversant l'atmosphère de camphre.

Une pose de 15' donne un cliché du camphre dans lequel l'absorption est complète vers $2\,050\text{ \AA}$. La plaque porte 2 bandes d'absorption presque invisibles : $2\,056\text{ \AA}$ et $2\,068\text{ \AA}$. Avec une pose de 60', on obtient une série de bandes d'absorption dont la longueur d'ondes voisine avec celle de la raie de cuivre $2\,618\text{ \AA}$. L'absorption est alors totale à partir de $2\,200\text{ \AA}$. Les bandes d'absorption présentent une arête du côté des plus petites longueurs d'ondes ; c'est la longueur d'ondes de cette arête qui est donnée. De plus, ces bandes fines semblent présenter une structure que nous n'avons pas pu déceler.

Les longueurs d'ondes correspondantes sont :

$2\,515,5\text{ \AA}$ $2\,536\text{ \AA}$ $2\,562\text{ \AA}$ $2\,575,5\text{ \AA}$ $2\,590\text{ \AA}$

Puis, en remontant vers les plus grandes longueurs d'ondes, on trouve une bande plus large. Entre :

$2\,608,5\text{ \AA}$ et $2\,622\text{ \AA}$ soit $13,5\text{ \AA}$

Puis 3 nouvelles bandes étroites :

$2\,644\text{ \AA}$ $2\,671,5\text{ \AA}$ $2\,710,5\text{ \AA}$

La bande $2\,536\text{ \AA}$ ne semble pas être la raie d'absorption du mercure, qui pourrait être due à des traces de ce métal provenant de la pompe à diffusion ; elle est en effet plus large et ne figure pas sur le spectre obtenu avec un mélange de vapeur de camphre et d'alcool éthylique, pris dans les mêmes conditions.

Utilisant un autre spectrographe possédant un prisme beaucoup moins absorbant que le précédent, on a photographié la région $4\,000\text{--}2\,500\text{ \AA}$. Le tube est amené à 60°C par calorifugeage, les temps de pose sont de 30'' et 1', le spectre présente, par rapport à celui de l'hydrogène dans les mêmes conditions, une absorption continue dans toute la partie photographiée. On trouve une raie fine due aux traces de mercure introduites par la pompe à diffusion, à $2\,536,52\text{ \AA}$. Aucune bande d'absorption due à la présence du camphre sur le trajet des rayons n'est décelée.

En gardant le même dispositif, on introduit dans le second appendice du tube une ampoule contenant environ 2 g. d'alcool rigoureusement anhydre. Après l'obtention d'un bon vide (10^{-4} mm.), on brise l'ampoule d'alcool ; celui-ci se vaporise immédiatement. Le spectre obtenu montre encore, par comparaison avec celui de l'hydrogène, une absorption continue dans toute la région $2\,500\text{--}4\,000\text{ \AA}$. Les spectres

portent les 5 raies du silicium entre $2\,528,52 \text{ \AA}$ et $2\,514,32 \text{ \AA}$. Le spectre d'absorption des vapeurs de camphre et d'alcool porte la raie d'absorption du mercure, et 2 bandes étroites, dont l'une coïncide sensiblement avec la 1^{re} raie du silicium : $2\,528,52 \text{ \AA}$.

L'autre bande plus large présente un maximum d'absorption pour $2\,590 \text{ \AA}$.

Une étude analogue à celle des vapeurs de camphre pratiquée sur le mélange des vapeurs de camphre et d'alcool dans la région $2\,500\text{--}1\,800 \text{ \AA}$ a montré que l'absorption totale de la lumière ultraviolette dans le cas d'une pose de 60' commençait dans la région $2\,100 \text{ \AA}$, tandis que pour le camphre seul elle débutait à $2\,200 \text{ \AA}$ environ (J. C. Pariaud et R. Ricard (78)).

En conclusion, les résultats suivants ont été obtenus :

Vapeurs de camphre. — Bandes d'absorption :

$$2\,056 \text{ \AA} - 2\,068 - 2\,515 - 2\,536? - 2\,562 - 2\,575,5, \\ 2\,590 - 2\,608,5 - 2\,644 - 2\,671,5 - 2\,710.$$

Vapeurs camphre + éthanol. — Bandes d'absorption :

$$2\,528,5 - 2\,590.$$

Les trois bandes $2\,644$, $2\,671,5$, $2\,710$, apparaissent très affaiblies et à peine perceptibles, dues probablement à des traces de camphre libre restant dans l'atmosphère camphre-alcool.

Il peut sembler extraordinaire que l'on n'ait pas retrouvé la bande d'absorption dans la région $2\,850 \text{ \AA}$. Il est probable qu'il faut trouver la raison dans le fait que le spectre obtenu est très dispersé. Cette remarque peut faire comprendre de même pourquoi on a trouvé de nouvelles bandes.

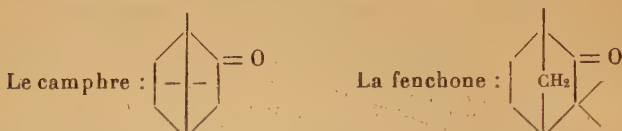
On peut conclure de cette étude spectrographique que la mole de camphre et celle du solvant subissent une interaction mutuelle : association molaire, couplage des résonateurs électroniques, qui fait disparaître le spectre d'absorption propre à la mole $C_{10}H_{16}O$.

J'avais entrepris une étude des spectres Raman des solutions préparées. En cours d'exécution, j'ai eu connaissance du travail effectué par Anand et Narain (79) donnant les résultats obtenus dans le cas du camphre en solution. J'ai alors interrompu mes travaux. Ces auteurs ont établi le spectre Raman du camphre à l'état cristallin et dans des solutions saturées; ils ont remarqué que les fréquences caractéristiques du camphre peuvent être déplacées sous l'influence de la molécule de solvant. De nouvelles fréquences apparaissent, dues à des vibrations relatives à la cétone et au solvant, et à des interactions.

CHAPITRE VIII

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les molécules de camphre et de fenchone sont des molécules saturées, de formule brute $C_{10}H_{16}O$. Elles possèdent toutes deux un groupement carbonyle. Dans les travaux ci-dessus rapportés, une comparaison a été établie entre les deux molécules isomères :

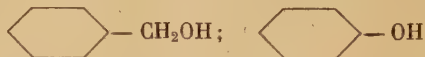


Dans le cas de la fenchone, les deux groupements méthyles créent un empêchement stérique supplémentaire. Si le groupement carbonyle porte une responsabilité dans la variation des propriétés optiques, on peut donc s'attendre à constater dans le cas de la fenchone, une réactivité inférieure.

I. *Influence du solvant.* — Le pouvoir rotatoire variant avec la concentration dans le cas de la plupart des solvants (hexane et éther exceptés) il paraît intéressant de comparer leur influence.

Les résultats comparatifs sont pour plus de simplicité groupés dans un seul tableau.

On voit que tous les solvants, sauf l'acétone, abaissent la valeur du pouvoir rotatoire du corps actif. Leur influence peut être chiffrée par la valeur de $\Delta\rho/\Delta x$ ce qui permet de les classer pour les deux molécules de camphre et de fenchone par ordre d'influence croissante :



Il faut remarquer que l'ordre trouvé dans le cas du camphre est conservé dans celui de la fenchone. La présence de doubles liaisons ou de noyaux benzéniques qui, d'ordinaire, accroissent la réactivité des molécules, semble augmenter l'influence du solvant sur les propriétés optiques du corps actif.

Il fallait donc admettre l'existence d'interactions entre le corps et le solvant. L'hypothèse de Lucas (39) de l'existence, sous diverses configurations monomoléculaires, d'un passage d'une configuration à l'autre ayant lieu d'une manière discontinue, a été écartée par les

Solvants	Valeurs de x	$\Delta\rho/\Delta x$ Camphre	$\Delta\rho/\Delta x$ Fenchone
Alcool méthylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$		$- 0^{\circ}9$ /mole $- 0^{\circ}6$ » $- 0^{\circ}3$ » $- 0^{\circ}266$ »
Alcool éthylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$	$- 2^{\circ}0$ /mole $- 0^{\circ}3$ » $- 0^{\circ}166$ » $- 0^{\circ}042$ »	$- 1^{\circ}2$ /mole $- 0^{\circ}433$ » $- 0^{\circ}266$ »
Alcool butylique normal	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		$- 1^{\circ}2$ /mole $- 0^{\circ}433$ » $- 0^{\circ}266$ »
Alcool isobutylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		$- 1^{\circ}566$ /mole $- 0^{\circ}4$ » $- 0^{\circ}333$ »
Alcool allylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$	$- 2^{\circ}6$ /mole $- 0^{\circ}4$ » $- 0^{\circ}233$ »	$- 1^{\circ}9$ /mole $- 0^{\circ}3$ » $- 0^{\circ}283$ »
Alcool benzylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		$- 3^{\circ}3$ /mole $- 0^{\circ}666$ » $- 0^{\circ}266$ »
Acétone.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$	$- 1^{\circ}2$ /mole $- 0^{\circ}05$ » $+ 0^{\circ}033$ » $+ 0^{\circ}083$ »	
Phénol.	$0 < x < 5$	$- 8^{\circ}8$ /mole	$- 5^{\circ}9$ /mole

résultats obtenus avec l'oxime et l'acétal du camphre. En effet, ces diverses formes monomoléculaires n'auraient *a priori* aucune raison de ne pas se reproduire lorsque le groupement $C=O$ est saturé. Or, dans le cas de l'acétal et de l'oxime, la disparition de la fonction cétone entraîne la disparition de l'influence du solvant. On a donc pensé que, vraisemblablement, la fonction cétone était le point de départ de la variation du p. r.

Trois sortes d'interaction pouvaient se produire :

1° Action due aux forces d'attraction créées entre les molécules.

2° Comme le pense Lucas dans un article plus récent (74), couplage

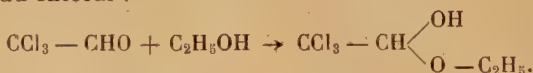
entre les résonateurs électroniques de la molécule dissoute et ceux de la molécule de solvant.

3° On peut admettre une action purement chimique.

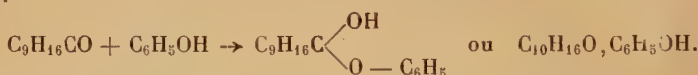
Il n'est pas impossible de penser qu'une union labile se fait par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène fonctionnel (liaison-*hydrogène*).



On sait que, dans le cas de certains aldéhydes ou cétones, cette union peut aller jusqu'à la formation d'un semi-acétal, par exemple dans le cas du chloral :



Dans le cas du phénol, le semi-acétal formé avec le camphre a été isolé :



Cette hypothèse explique la plus grande partie des phénomènes observés, et en particulier le rôle des différents radicaux des alcools ou du phénol.

Dans le cas de l'acétone, on peut admettre l'apparition d'une forme énolique de celle-ci. La disparition de l'énol expliquerait le retour vers le p. r. propre du camphre, pour les solutions à forte concentration en solvant.

L'hypothèse émise explique encore fort bien les phénomènes observés dans le cas de l'acétal et de l'oxime, en particulier la constance du p. r. de l'acétal en solution éthyl-alcoolique, la réactivité de la fonction cétone ayant été annulée. Dans le cas de l'oxime, l'interaction entre le groupement $=N-OH$ et l'alcool, qui aurait pu exister, ne s'est pas manifesté.

L'extrapolation de toutes les courbes représentant la variation du p. r. du camphre dans un solvant anhydre, pour $x=0$, conduit à la valeur du p. r. propre à la molécule : $+55^\circ$. (Remarquons que la valeur 70.3 donnée par Gernez pour le camphre paraît trop forte).

II. *Influence de l'eau*. — Le p. r. des solutions varie avec leur concentration en eau. On a cherché à donner une interprétation de ces résultats et à comparer le rôle joué par la molécule H_2O en présence de différents solvants.

CAMPBRE. — Les observations suivantes ont été faites :

Oxyde d'éthyle :

$$0 < x_{aq} < 0,5 \quad \Delta\rho/\Delta x = -6^\circ/\text{mole} \quad 0,5 < x_{aq} < 1 \quad \Delta\rho/\Delta x = -6^\circ/\text{mole}$$

On a probablement défini ainsi l'influence propre jouée par 1 molécule d'eau sur une molécule de camphre, puisque le solvant est pratiquement sans action sur le p. r. du corps actif.

Alcool méthylique :

$$0 < x_{aq} < 5 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0.01/\text{mole} \quad 5 < x_{aq} < 10 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0.03/\text{mole} \\ 10 < x_{aq} < 15 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0.0433/\text{mole}$$

Alcool éthylique :

$$\text{Dans un système binaire : } X = x \quad x_{aq} = 0 \text{ (S. B.)}$$

$$\text{Dans un système ternaire : } X = x + x_{aq} \quad \text{(S. T.)}$$

En prenant une valeur de X pour le système binaire, on trouve une valeur ρ_1 ; la même valeur de X dans le système ternaire donne une valeur différente : ρ observé. La variation est due au remplacement de x molécules de solvant par $x_{aq} = x$ molécules d'eau.

$$\text{S. B. } x = X = 30 \quad \rho_1 = 42.0166$$

$$\text{S. T. } X = 30 \quad x_{aq} = 7,8 \quad \rho_{obs} = 36.050$$

Le remplacement de 7,8 moles d'alcool par le même nombre de moles d'eau produit une chute de p. r. de -5.7 ; mais l'influence des moles d'eau diminue lorsque leur nombre croît.

$$\text{S. B. } x = X = 35 \quad \rho_1 = 42.080$$

$$\text{S. T. } X = 35 \quad x_{aq} = 15,5 \quad \rho_{obs} = 35.050$$

Alcool butylique normal :

$$0 < x_{aq} < 5 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0,6 \text{ mole} \quad -5 < x_{aq} < 10 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0.066/\text{mole} \\ 10 < x_{aq} < 15 \quad \Delta\rho/\Delta x = -0.033/\text{mole}$$

Comme dans le cas précédent, l'influence de l'eau va en diminuant à mesure que le nombre des molécules augmente.

Alcool allylique :

$$\text{S. B. } x = X = 10 \quad \rho_1 = 40.017$$

$$\text{S. T. } X = 10 \quad x_{aq} = 1,3 \quad \rho_{obs} = 39.075$$

$$\text{S. B. } x = X = 15 \quad \rho_1 = 39.0$$

$$\text{S. T. } X = 15 \quad x_{aq} = 8 \quad \rho_{obs} = 37.083$$

Alcool benzylique :

Quelle que soit la valeur de x_{aq} le p. r. est constant.

Phénol :

$$\text{S. B. } x = X = 3,5 \quad \rho_1 = 16.050$$

$$\text{S. T. } X = 3,5 \quad x_{aq} = 0,5 \quad \rho_{obs} = 20.017$$

$$\text{S. B. } x = X = 4 \quad \rho_1 = 14.016$$

$$\text{S. T. } X = 4 \quad x_{aq} = 1,15 \quad \rho_{obs} = 23.017$$

On voit que, dans ce cas seulement, le remplacement de molécules de phénol par des molécules d'eau accroît le p. r. du camphre ; de plus il semble réduire considérablement l'influence du phénol contenu dans le mélange. Le p. r. de la solution tend à reprendre la valeur de celui du camphre.

Il semble qu'il faille expliquer ce phénomène par un mécanisme analogue à celui de l'action des alcools sur la cétone, due au dipôle de la molécule H_2O .



Un nombre croissant d'atomes d'hydrogène du groupement fonctionnel du phénol serait ainsi rendu inactif.

Acétone :

S. B.	$x = X = 25$	$\rho_1 = 49^{\circ}50$
S. T.	$X = 25$	$x_{aq} = 7,6$ $\rho_{obs} = 45^{\circ}25$
S. B.	$x = X = 35$	$\rho_1 = 50^{\circ}33$
S. T.	$X = 35$	$x_{aq} = 21$ $\rho_{obs} = 42^{\circ}50$

FENCHONE.

Oxyde d'éthyle :

S. B.	$x = X = 2,58$	$\rho_1 = 65^{\circ}66$
S. T.	$X = 2,58$	$x_{aq} = 0,04$ $\rho_{obs} = 65^{\circ}22$

Alcool méthylique :

S. B.	$x = X = 10$	$\rho_1 = 31^{\circ}92$
S. T.	$X = 10$	$x_{aq} = 2,4$ $\rho_{obs} = 30^{\circ}58$
S. B.	$x = X = 20$	$\rho_1 = 30^{\circ}$
S. T.	$X = 20$	$x_{aq} = 4$ $\rho_{obs} = 29^{\circ}34$

Alcool éthylique :

S. B.	$x = X = 12$	$\rho_1 = 31^{\circ}50$
S. T.	$X = 12$	$x_{aq} = 1,8$ $\rho_{obs} = 29^{\circ}00$
S. B.	$x = X = 15$	$\rho_1 = 31^{\circ}$
S. T.	$X = 15$	$x_{aq} = 6$ $\rho_{obs} = 26^{\circ}34$

Alcool butylique :

S. B.	$x = X = 10$	$\rho_1 = 31^{\circ}34$
S. T.	$X = 10$	$x_{aq} = 1$ $\rho_{obs} = 31^{\circ}$
S. B.	$x = X = 20$	$\rho_1 = 28^{\circ}75$
S. T.	$X = 20$	$x_{aq} = 2$ $\rho_{obs} = 26^{\circ}34$

Alcool isobutylique :

S. B.	$x = X = 6$	$\rho_1 = 32^{\circ}50$
S. T.	$X = 6$	$x_{aq} = 1$ $\rho_{obs} = 31^{\circ}34$
S. B.	$x = X = 7$	$\rho_1 = 32^{\circ}17$
S. T.	$X = 7$	$x_{aq} = 2$ $\rho_{obs} = 30^{\circ}$

Alcool allylique :

S. B.	$x = X = 10$	$\rho_1 = 28^{\circ}50$
S. T.	$X = 10$	$x_{aq} = 0,5$ $\rho_{obs} = 27^{\circ}58$
S. B.	$x = X = 17,6$	$\rho_1 = 26^{\circ}66$
S. T.	$X = 17,6$	$x_{aq} = 10,6$ $\rho_{obs} = 27^{\circ}58$

Alcool benzylique :

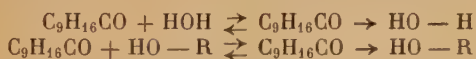
S. B.	$x = X = 9,2$	$\rho_1 = 20^{\circ}34$
S. T.	$X = 9,2$	$x_{aq} = 1,4$ $\rho_{obs} = 20^{\circ}83$
S. B.	$x = X = 12$	$\rho_1 = 18^{\circ}83$
S. T.	$X = 12$	$x_{aq} = 1,6$ $\rho_{obs} = 19^{\circ}25$

Phénol :

S. B.	$x = X = 3,5$	$\rho_1 = 9^{\circ}50$
S. T.	$X = 3,5$	$x_{aq} = 0,8$ $\rho_{obs} = 12^{\circ}84$
S. B.	$x = X = 3$	$\rho_1 = 10^{\circ}42$
S. T.	$X = 3$	$x_{aq} = 0,13$ $\rho_{obs} = 11^{\circ}08$

On voit que, dans tous les cas, l'influence de l'eau se fait sentir par une diminution du p. r., sauf : dans le cas du camphre, pour le phénol, dans le cas de la fenchone, pour le phénol, l'alcool allylique et l'alcool benzylique.

J'ai interprété ces résultats de la même façon que dans le cas des solvants anhydres : par la formation d'une union labile entre la cétone et l'eau.



Cette union peut aller jusqu'à la formation d'un hydrate de la fonction cétone ou diol. Des corps semblables ont été isolés : la ninhydrine se présente cristallisée avec une molécule d'eau. L'acide oxalique se présente sous la forme d'un dihydrate stable dont la formule admise est : $\text{C} \equiv (\text{OH})_3 - \text{C} \equiv (\text{OH})_3$. L'action du diazométhane sur le cétène en présence d'eau permet d'obtenir l'hydrate correspondant à la cyclopropanone qui est un diol.

L'action de l'eau est donc d'autant plus sensible que le radical R est lourd et enlève de la réactivité au composé. Ainsi, dans le cas de l'alcool méthylique, la concurrence ne joue-t-elle en faveur de l'eau qu'après introduction de plusieurs molécules de celle-ci, à cause de la légèreté du radical.

Dans le cas de radicaux plus lourds, comme l'alcool butylique, l'influence de l'eau est immédiate et le p. r. décroît rapidement en fonction des premières molécules d'eau introduites, pour se stabiliser avant $x_{aq} = 5$.

Dans le cas de l'alcool benzylique et de l'alcool allylique, la présence du cycle C_6H_5 ou de la double liaison, augmentant la réactivité, explique la faible influence de l'eau.

Dans le cas de l'oxime du camphre, l'influence du solvant étant nulle tandis que celle de l'eau est appréciable, on a interprété ce résultat de la façon suivante : le groupement $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ est beaucoup moins réactif que $\text{C}=\text{O}$. L'action de l'alcool éthylique est alors nulle sur le p. r. Dans le cas de l'eau au contraire, il est plus facile à la molécule $\text{H}-\text{OH}$ qu'à la molécule $\text{R}-\text{OH}$ de former un complexe. Celui-ci ne se formerait, dans le cas du camphre, que s'il y avait éno-lisation. L'étude spectrographique a montré le contraire.

III. *Comparaison entre le camphre et la fenchone.* — Les résultats ont été donnés ci-dessus pour chacune des molécules optiquement actives. Il suffit de rappeler un exemple pour le cas d'un solvant anhydre et un pour un solvant aqueux. Prenons celui du phénol par exemple :

Systèmes binaires :

$$\text{Camphre : } 0 < x < 5 \quad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : -8^{\circ},80/\text{mole}$$

$$\text{Fenchone : } 0 < x < 5 \quad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : -5^{\circ},90/\text{mole}$$

Systèmes ternaires :

$$\text{Camphre : } 0 < x_{\text{aq}} < 0,5 \quad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : +7^{\circ},32/\text{mole}$$

$$\text{Fenchone : } 0 < x_{\text{aq}} < 0,8 \quad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : +4^{\circ},17/\text{mole}$$

On vérifiera que les mêmes résultats sont obtenus dans le cas de tous les solvants. Cette constatation est en faveur de l'hypothèse de l'interaction et de la formation d'un complexe. En effet, dans le cas de la fenchone, l'empêchement stérique supplémentaire rend l'action moins facile et moins complète dans les mêmes conditions.

IV. *Influence de la température.* — La variation de la température déplace les équilibres obtenus à une température donnée, ceci d'une manière continue, tandis que dans le cas de variétés allotropiques ces propriétés varient d'une façon discontinue. Cette constatation est encore en faveur de notre hypothèse. On ne peut cependant tirer aucune conclusion générale, si ce n'est que la présence d'eau dans une solution fait que le p. r. de celle-ci tend vers une limite lorsque la température croît. Il semble que la présence de cette molécule freine les réactions qui se traduisent par des variations souvent considérables en fonction de t .

En résumé, l'étude des propriétés optiques des solutions de camphre et de fenchone peut conduire à l'émission de l'hypothèse de la formation de complexes, très probablement liés par « valence dative », entre les solvants et le corps actif. Ces complexes posséderaient un p. r.

propre. Celui déduit de la mesure de la rotation polarimétrique serait le p. r. pris par le mélange de 2 ou 3 (suivant le nombre de solvants) molécules optiquement actives.

L'étude spectrographique a donné des résultats parfaitement en accord avec cette hypothèse, puisqu'elle a montré, par le changement de place ou la disparition des bandes initiales, qu'il y avait formation d'autres composés, et exclu la présence de formes énoliques du camphre ou de la fenchone.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LEBEAU et COURTOIS. — *Traité de pharmacie chimique*, 1938, 786.
- (2) BREDT. — *Ber.*, 1893, **26**, 3047.
- (3) LANDOLT. — *Ber.*, 1876, **9**, 901; *Liebigs Ann.*, 1877, **189**, 333.
- (4) LANDOLT. — *Ber.*, 1888, **21**, 204.
- (5) DARMOIS. — *C. R.*, 1910, **150**, 925.
- (6) VOGEL. — *Inaug. Dissertation*, Berlin, 1892.
- (7) PEACOCK. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1547.
- (8) VON KAZAY. — *Pharm. Post.*, 1911, **44**, 495.
- (9) UMNEY. — *Perfumery Ess. Oil Record*, 1916, **7**, 46.
- (10) CIAMICIAN et SILBER. — *Ber.*, 1910, **43**, 1340.
- (11) BIOT. — *C. R.*, 1852, **34**, 233; *Ann. Phys. Chim.*, 1852, **3**, 36, 257.
- (12) HALLER. — *Ann. Phys. Chim.*, 1892, **6**, 27, 392.
- (13) MALOSSE. — *C. R.*, 1911, **153**, 56.
- (14) PATTERSON, DUNN, BUCHANAN, LONDON. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 1715.
- (15) SCHOORL. — *Pharm. Weekblad*, 1927, **64**, 338.
- (16) PERSCHKE. — *Phys. Zeit.*, 1929, **35**, 17.
- (17) BODFORSS et WENNBERG. — *Chem. Zentr.*, 1941, **1**, 508.
- (18) BECKMANN et COHEN. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 784.
- (19) WETTERFORS. — *Zeit. f. Phys.*, 1922, **8**, 229.
- (20) DESESQUELLES. — *Arch. Pharm.*, septembre 1886.
- (21) PASKRIS et OBERMAYER. — *Pharm. Post.*, 1888, **9**.
- (22) BUFFALINI. — *Gaz. Med. Ital. Lomb.*, 1875.
- (23) LEGER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1890, **4**, 724; *C. R.*, 1890, **111**, 109.
- (24) TARDY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1902, **27**, 603.
- (25) LAJOUX. — *J. Pharm. Chim.*, 1917, **16**, 7, 79.
- (26) KREMANN et ODELGA. — *Monatsch.*, 1921, **42**, 147.
- (27) GUNTHER et PEISER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1927, **128**, 189.
- (28) WOOD et SCOTT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1573.
- (29) FOX et BARKER. — *J. Chem. Soc. Ind.*, 1918, **37**, 270.
- (30) FRANCIS et HILL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2498.
- (31) LEFEVRE et TIDERMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 1731.
- (32) KREMANN, WISCHO et PAUL. — *Monatsch.*, 1915, **36**, 911.
- (33) HRYNAKOWSKI et JESKE. — *Ber.*, 1938, **71-B**, 1425.
- (34) FRANCIS. — *J. Am. Pharm. Ass.*, 1941, **30**, 9, 229.

- (35) DARMOIS. — *Ann. Chim. Phys.*, 1911, **8**, 22, 542 et 582.
 - (36) LONGCHAMBON. — *C. R.*, 1921, **173**, 89.
 - (37) GERNEZ. — *Ann. E. N. S.*, 1864, 32.
 - (38) LOWRY et CUTTER. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 604.
 - (39) LUCAS. — *C. R.*, 1925, **181**, 40.
 - (40) LUCAS. — *C. R.*, 1926, **182**, 378.
 - (41) BAKER. — *J. Chem. Soc.*, 1932, **130**, 2, 2917 et 2923.
 - (42) SCAGLIARINI et SALADINI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1923, **53**, 1, 135.
 - (43) REDDLIEN. — *J. Prakt. Chem.*, 1915, **91**, 2, 213.
 - (44) LONGCHAMBON. — *C. R.*, 1926, **182**, 769.
 - (45) BEHAL et VALEUR. — *Traité de Chimie Organique*, **2**, 719.
 - (46) LUCAS et BIQUARD. — *C. R.*, 1929, **189**, 1077.
 - (47) NÆGELI. — *Ber.*, 1883, **16**, 494.
 - (48) AUWERS. — *Ber.*, 1889, **22**, 904.
 - (49) CRISMER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1890, **3**, 3, 120.
 - (50) BEHAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **3**, 13, 834.
 - (51) ANGELI et RIMINI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1896, **26**, 2, 34.
 - (52) SEMON et DAMERELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1290.
 - (53) VANDONI et DESSEIGNE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **5**, 2, 1685.
 - (54) WALTER. — *Zentralblatt*, 1900, **41**, 613.
 - (55) BENETT et DONOVAN. — *Analyst.*, 1922, **47**, 148.
 - (56) BRYAND et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 57.
 - (57) VAVON et ANZIANI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **2**, 4, 2033.
 - (58) SABETAY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1.419.
 - (59) ARBUSOW. — *Chem. Zentr.*, 1908, **2**, 1339 ; *Chem. Zentr.*, 1930, **1**, 3039.
 - (60) MME BREDT-SALVESBERG et RUMSCHEIDT. — *J. Prakt. Chem.*, 1927, 115.
 - (61) CHAPAS et PARIAUD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 523.
 - (62) CHAPAS et PARIAUD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 34.
 - (63) PARIAUD et CHAPAS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 510.
 - (64) PARIAUD et CHAPAS. — *C. R.*, 1948, **226**, 1.361.
 - (65) TABOURY et QUEUILLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 772.
 - (66) LECOMTE, GRAY, TABOURY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 774.
 - (67) BALLY, MARDSEN et STEWART. — *J. Chem. Soc.* 1906, **89**, 966.
 - (68) HARTLEY. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 5, 961.
 - (69) HANTZSCH. — *Ber.*, 1912, **45**, 553.
 - (70) PURVIS. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 643.
 - (71) PURVIS. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2515.
 - (72) PURVIS. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2771.
 - (73) OWEN. — *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 427.
 - (74) LUCAS et SCHWOB. — *C. R.*, 1932, **194**, 2.296 ; *J. Phys. et Rad.*, 1932, **3**, 43.
 - (75) LUCAS. — *C. R.*, 1930, **190**, 1497.
 - (76) MME RAMART-LUCAS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1141.
 - (77) LECOMTE et PERRICHET. — *Revue d'optique*, 1935, **14**, 390.
 - (78) PARIAUD et RICARD. — *C. R.*, 1948, **226**, 886.
 - (79) ANAND et NARAIN. — *Ind. J. Phys.*, 1939, **13**, 3, 159.
-

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 6

	Pages
Titre de volume.	I
Contribution à l'étude des nitrites en solution aqueuse, par PAUL HAGENMULLER	5
Préparation des acides N(aminoalcoyle) aminoundécanoïques; des NN'[di ω (carboxydécyl)] polyéthylènediamines et des poly- mères qui en dérivent, par S. Z. SZEWCZYK	53
Etude thermomagnétique des carbures de fer et de nickel, par ROGER BERNIER	104
Erratum	161
Etude théorique et expérimentale sur la cinétique des réactions gaz-solide, par JEAN-MICHEL DUNOYER	165
Recherches sur les dérivés de substitution de l' α -céto- γ -butyrolac- tone. Les esters γ alcoyl et γ -aryl- α -céto- γ -butyrolactone- β -car- boxylique. Introduction bibliographique, par H. GAULT	220
Sur l'ester α -céto- γ -butyrolactone- β -carboxylique (ester cétopara- conique) et son dérivé β -hydroxyméthylique, par GINETTE FISCHHOF	227
Sur l'ester γ -méthyl- α -cétoparaconique, par R. DURAND	246
Sur les esters α -alcoyl- γ -cétoparaconiques à chaîne longue. L'ester hexyl-cétoparaconique, par ROGER RITTER	247
Sur les esters γ -halogéno et γ -hydroxy-alcoyl- α -cétoparaconiques, par L. ERICHOMOVITCH.	276
Sur les esters γ -aryl α -cétoparaconiques, par J. SUPRIN	294
Contribution à l'étude des triterpènes tétracycliques sur la struc- ture de l' α -euphol, par MICHEL VILKAS	325

	Pages
Dérivés du cæsium, par GEORGES THOMAS	367
Recherches sur la β -hydroxycarbonylation et contribution à l'étude des effets stériques, par J. E. DUBOIS	406
Contribution à l'étude de la sorption de la vapeur d'eau par la cellulose, par B. GRINBERG	489
Contribution à l'étude des hydrures alcalins, par ALBERT HÉROLD.	536
Recherches sur la vaporisation de liquides organiques purs, par E. R. NICOLINI	582
Action des dithiocarbamates sur les sels d'aluminium, de gallium et d'indium, par MARCEL DELÉPINE	633
Action du xanthate de potassium sur les sels d'aluminium, de gallium et d'indium, par MARCEL DELÉPINE	645
Nouvelle contribution à l'étude des γ glycols éthyléniques, par MARCEL GOUGE	648
Contribution à l'étude des ions des valences quatre et cinq du vanadium, par L.-P. DUCRET	705
Sur l'acide pinononique (formes <i>d</i> , <i>l</i> , <i>dl</i> , <i>cis</i> , et formes <i>l</i> , <i>dl</i> , <i>trans</i>). Semicarbazones, par MARCEL DELÉPINE et MARIUS BADOCHÉ.	777
Contribution à l'étude de la dégradation des fibres de cellulose en milieu acide, par P. RODET	786
Etude dans la série des diamines secondaires-tertiaires ; ammoniums quaternaires et dithiocarbamates dérivés. Applications bactériologiques, par ROBERT DAMIENS	835
Activité optique du camphre et de la fenchone dans les solvants anhydres et humides, par JEAN-CHARLES PARIAUD	880

* * *

Livres nouveaux	162, 324, 487, 630, 774
---------------------------	-------------------------

Le Gérant : G. MASSON.

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 303 253 155

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4

